



Vivian Hafran Filardi

Mestre em Ciências da Conservação
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

Caracterização química de contas de vidro arqueológicas do século VII a.C. provenientes da Quinta do Almaraz, Cacilhas

Chemical analysis of 7th century B.C. archaeological glass beads from Quinta do Almaraz, Cacilhas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Ciências da Conservação,
Departamento de Conservação e Restauro.

Orientadora: Dr^a Márcia Gomes Vilarigues, professora auxiliar, UNL-FCT
Co-Orientadora: Dr^a Vânia Solange F. Muralha, investigadora do VICARTE, UNL-FCT

Integrantes do Júri:

Presidente: Doutora Maria João Seixas de Melo (UNL-FCT)
Arguente: Doutor António Manuel Monge Soares (ITN)
Vogais: Doutora Márcia Gomes Vilarigues (UNL-FCT)
Doutora Vânia Solange F. Muralha (UNL-FCT)



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Dezembro de 2011



Vivian Hafran Filardi

Mestre em Ciências da Conservação
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

Caracterização química de contas de vidro arqueológicas do século VII a.C. provenientes da Quinta do Almaraz, Cacilhas

Chemical analysis of 7th century B.C. archaeological glass beads from Quinta do Almaraz, Cacilhas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro,
Departamento de Conservação e Restauro

Orientadora: Dr^a Márcia Gomes Vilarigues, professora auxiliar, UNL-FCT
Co-Orientadora: Dr^a Vânia Solange F. Muralha, investigadora do VICARTE, UNL-FCT



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro de 2011 – Monte da Caparica

Caracterização química de contas de vidro arqueológicas do século VII a.C. provenientes da Quinta do Almaraz, Cacilhas

©Vivian Hafran Filardi, FCT-UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Mais do que um diploma, este mestrado me proporcionou vencer mais um desafio, além de me fortalecer para os próximos obstáculos que virão. Sou grata por esta experiência ter contribuído para mais auto-conhecimento e crescimento.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram neste trabalho e nesta etapa de minha vida, o meu muito obrigada! Vocês sabem quem são, e sabem o quanto participaram...

Por fim, e sendo eles o começo de tudo, agradeço aos meus pais e familiares. Não existem palavras para exprimir o amor e carinho que me é dado diariamente. Sem eles, nada disto seria possível. Obrigada por existirem em minha vida e por me permitirem crescer sempre. Amo vocês incondicionalmente.

Resumo

Dezoito contas arqueológicas de vidro datadas do século VII a.C. (Idade do Ferro) provenientes do arqueossítio da Quinta do Almaraz (Cacilhas, Portugal) – e subdivididas em conjunto 1 (contas de tipologias diversas) e conjunto 2 (contas castanhas) – foram caracterizadas através de μ -EDXRF e microscopia de Raman. Todos os vidros são silicatados soda-cálcicos. Foram identificados na composição dos vidros elevados níveis de CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Verificou-se a presença de antimoniato de cálcio utilizado como opacificante nos vidros brancos, e como colorantes, o óxido de cobalto nos vidros azuis, o óxido de cobre nos vidros turquesas, e o óxido de ferro nos vidros amarelados e castanhos. Identificou-se por microscopia de Raman o pigmento azul Egípcio na conta MAH 8443 / ALZ 1481 e o pigmento amarelo de Nápoles na conta MAH 4402 / ALZ 435, compatíveis com o período da Idade do Ferro. Foram feitas comparações de resultados com a literatura e chegou-se à conclusão preliminar que embora não se trate dos mesmos valores de composições descritas para este período, não é possível afirmar que estas contas não sejam do período da Idade do Ferro e/ou produzidas pela civilização fenícia como foi sugerido pelo arqueólogo responsável pelas escavações.

Termos Chave: contas de vidros arqueológicas; μ -Raman; μ -EDXRF; Quinta do Almaraz.

O presente estudo foi aceito para participar em forma de poster no 6th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Parma, 5-8 de Setembro de 2011, sob o título de “Archaeological Iron Age Beads from Quinta do Almaraz, Portugal: a micro-Raman Study” (FILARDI, Vivian; VILARIGUES, Márcia e MURALHA, Vânia S. F.).

Abstract

Eighteen archaeological glass beads dating from the seventh century B.C. (Iron Age) found in arqueossítio Quinta do Almaraz (Cacilhas, Portugal) - and subdivided into set 1 (several types of beads) and set 2 (brown beads) - were characterized using μ -EDXRF and Raman microscopy. All glasses are soda-lime silicate. Were identified high levels of CaO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the composition of glass. There was the presence of calcium antimonate used as opacifier in white glass, and as colorants, cobalt oxide in blue glass, copper oxide in turquoise glass, and iron oxide in yellow and brown glasses. It was identified by Raman microscopy Egyptian blue pigment in MAH 8443 / ALZ 1481 bead and Naples yellow pigment in MAH 4402 / ALZ 435 bead, both compatible with Iron Age period. It were compared the results with the literature and reached the preliminary conclusion that even that it is not the same values of compositions described for this period, it cannot say that these beads are not from Iron Age period and / or produced by Phoenician civilization as suggested by the archeologist responsible for excavations.

Keywords: archaeological glass beads; μ -Raman; μ -EDXRF; Quinta do Almaraz.

Índice

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Introdução..... | 1 |
| 1.1. | Quinta do Almaraz..... | 1 |
| 1.2. | Os Fenícios e o vidro..... | 2 |
| 1.3. | Sobre o vidro do período em estudo..... | 3 |
| 1.4. | Corrosão do vidro arqueológico | 4 |
| 1.5. | A técnica de produção das contas de vidro | 5 |
| 1.6. | As contas de vidro da Quinta do Almaraz..... | 5 |
| 2. | Secção Experimental..... | 8 |
| 2.1. | Microspectrometria de fluorescência de Raio-X dispersiva de energia (μ -EDXRF) | 8 |
| 2.2. | Microscopia de Raman (μ -Raman) | 8 |
| 3. | Resultados e Discussão | 9 |
| 3.1. | Resultados por μ -EDXRF | 9 |
| 3.2. | Resultados por μ -Raman | 13 |
| 3.3. | Comparação com estudos de composição de contas vidros da Idade do Ferro..... | 19 |
| 4. | Considerações Finais | 21 |
| 5. | Referências Bibliográficas | 23 |
| 6. | Anexos..... | i |
| 6.1. | Políticas de conservação e conservação preventiva | i |
| 6.2. | Plano de Conservação de Vidro Arqueológico | iv |
| 6.2.1. | Acetato de polivinilo (PVA)..... | iv |
| 6.2.2. | Processo de consolidação | iv |
| 6.2.3. | Processo de limpeza por lavagem das peças em vidro..... | v |
| 6.2.4. | Medidas e sugestões para o Museu de Arqueologia de Almada | vi |
| 6.3. | Lista de Objectos Analisados por Robert Brill e Usados em Comparação do Estudo vii | |
| 6.4. | Lista da composição química dos padrões utilizados em μ -EDXRF | ix |
| 6.5. | Referências Bibliográficas dos Anexos | x |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1.1 – Vista aérea do arquiossítio da Quinta do Almaraz, Cacilhas..... | 02 |
| Figura 1.6.1 – Conjunto 1 de contas de vidro analisadas..... | 06 |
| Figura 1.6.2 – Conjunto 2 de contas de vidro analisadas..... | 07 |
| Figura 3.1.1 – Detalhe e exemplo de uma superfície analisada por μ -EDXRF, juntamente com estado avançado de degradação da conta MAH 4401..... | 09 |
| Figura 3.1.2 – Conta MAH 9083 (o) em detalhe durante análise de superfície por microscopia de Raman..... | 09 |
| Figura 3.2.1 – Espectros microscopia de Raman de vidros silicatados soda-cálcicos..... | 14 |
| Figura 3.2.2 – Espectros de Raman de SiO_2 obtidos na superfície da conta MAH 9068 / ALZ 1635 que apresentam as bandas características do vidro soda-cálcicos: vidro branco (a), vidro azul claro (b) e vidro azul escuro (c)..... | 14 |
| Figura 3.2.3 – Espectro de Raman do antimoniato de cálcio obtido na superfície da conta MAH 8488 / ALZ 1526..... | 16 |
| Figura 3.2.4 – Espectros de Raman da hematite (a), da goetite e magnetite (b), do lepidocrocite (c) e da maghemite (d) e do antimoniato de cálcio (representado por * em (d)) obtidos na superfície das contas MAH 4401 / ALZ 434, MAH 9083 / ALZ 1648, MAH 8414 / ALZ 1452 e MAH 8488 / ALZ 1526, respectivamente..... | 16 |
| Figura 3.2.5 – Espectro de Raman do amarelo de Nápoles obtido na superfície da conta MAH 4402 / ALZ 435..... | 17 |
| Figura 3.2.6 – Espectro de Raman do azul Egípcio (AE) e do antimoniato de cálcio (AC) obtido na superfície da conta MAH 8443 / ALZ 1481..... | 18 |
| Figura 3.2.7 – Espectros de Raman da anatase (a), da calcite (b) e do gesso (c) obtidos na superfície das contas MAH 9085/ ALZ 1650 e MAH 4401 / ALZ 434 para os dois últimos compostos, respectivamente..... | 18 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1.1 – Caracterização e quantificação (valores mínimos e máximos encontrados nos 3 pontos analisados de cada amostra em cada cor das contas) obtidas através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados em uma composição de vidro antigo do séc. VII a.C. e expressas em % m/m e em ppm. Quando assinalado “-” significa que não foi determinado valor algum, ou significativo..... | 10 |
| Tabela 3.1.2 – Caracterização e quantificação (valores mínimos e máximos encontrados nos 3 pontos analisados de cada conta castanha) obtida através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados em uma composição de vidro antigo do séc. VII a.C. e expressas em % m/m e em ppm. Quando assinalado “-” significa que não foi determinado valor algum, ou significativo..... | 12 |
| Tabela 3.2.1 – Lista de compostos identificados por microscopia de Raman nas contas estudadas..... | 13 |
| Tabela 3.2.2 – Tabela demonstrativa das contas dos grupos 1 e 2 em que foi possível reconhecer por microscopia de Raman bandas identificativas da estrutura vítrea..... | 15 |
| Tabela 3.3.1 – Caracterização e quantificação (valores médios encontrados em cada amostra) obtidas através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos principais óxidos e elementos químicos encontrados em composições de vidros antigos e do séc. VII a.C. catalogadas por Robert H. Brill. Quando assinalado “-” significa que não foi determinado valor algum, ou significativo..... | 20 |
| Tabela 6.1.1 – Agentes de deterioração encontrados no Museu de Arqueologia de Almada, segundo classificação do CCI..... | iii |

1. Introdução

Cada vez mais são encontrados fragmentos de vidro, contas e outras peças deste mesmo material provenientes de escavações arqueológicas portuguesas, o que tem gerado um maior interesse em realizar-se a sua caracterização química e compreender as técnicas utilizadas para a sua produção.

O objectivo principal deste trabalho foi o de caracterizar a composição química de contas de vidro descobertas no arqueossítio da Quinta do Almaraz, em Cacilhas. De acordo com o arqueólogo responsável pela escavação na Quinta do Almaraz as contas de vidro pertencem ao período histórico designado como a Idade do Ferro. A civilização fenícia foi apontada como a responsável pela introdução destes objectos no território nacional. Com este trabalho, espera-se fornecer informações acerca da composição química do vidro com o intuito de verificar quais matérias-primas foram utilizadas na sua produção. Em uma primeira etapa, identificou-se o tipo de vidro, assim como os colorantes e opacificantes, e outros constituintes. Numa segunda parte, as composições resultantes foram comparadas com outros estudos na literatura referentes ao mesmo contexto histórico.

Por fim, propor-se-á um plano de conservação (apresentado em anexo em 6.2.) destas frágeis contas de vidro. Além do estado de corrosão delas estar em um grau avançado, estas contas representam um conjunto muito pequeno de amostragem, tanto da reserva geral do Museu, como de material exposto para visitantes. Sendo assim, o manuseio inadequado, o transporte destas contas sem cuidados mínimos apropriados, ou ainda a falta de um local específico para a boa conservação destas peças, são factores que facilitam a perda de informação.

1.1. Quinta do Almaraz

As contas de vidro analisadas neste estudo foram encontradas em escavações arqueológicas realizadas na Quinta do Almaraz, no concelho de Almada, em Portugal. A Quinta do Almaraz está localizada na freguesia de Cacilhas (figura 1.1.1), ocupando actualmente uma área de mais de 4 ha, em uma zona geológica formada por terreno miocénico, constituído por calcários, argilas e arenitos (BARROS, 2001). Tem por domínio visual a bacia vestibular do rio Tejo, bem como sua foz, além das planícies e serra da Arrábida (ao Sul) e serra de Sintra (a Norte).

Estas características do local, associadas a escolha deste, são importantes para tentar compreender qual parte da história e quais civilizações teriam ocupado e se desenvolvido ali. Trata-se pois de um local com boas condições naturais de defesa que, complementado por uma estrutura defensiva identificada a sul, o tornariam de muito difícil penetração (BARROS, 1993).



Figura 1.1.1 – *Vista aérea do arquiossítio da Quinta do Almaraz, Cacilhas [1].*

A identificação do sítio foi efectuada em 1985, e as escavações arqueológicas iniciaram a partir de 1987, realizadas por técnicos do Núcleo de Arqueologia e História do Museu Municipal de Almada. Segundo estudos realizados pelo arqueólogo Luís de Barros, “as escavações abrangem três áreas: duas com material de superfície da Idade do Ferro e outra com materiais datados da Idade do Bronze”. Os trabalhos arqueológicos até agora realizados no Almaraz permitiram reconhecer uma ocupação que vai desde o Neolítico final/Calcolítico até ao final da Idade do Bronze (situado nas áreas mais altas), passando pela Idade do Ferro que está implantada em todo o espaço, até o período Romano Republicano que se estende por uma área mais pequena e situada a Oeste (BARROS, 2001).

O pequeno conjunto de contas de vidro deste estudo foi encontrado na chamada fossa de detritos da Quinta do Almaraz, que é uma estrutura destinada à acumulação de detritos, com profundidade máxima de ca. 0,90 m. A principal característica desta unidade estratigráfica é a constituição por uma terra castanha com laivos avermelhados e mais arenosa, além de conchas de gastrópodes marinhos e materiais exclusivamente pertencentes à Idade do Ferro (BARROS; SOARES, 2004).

1.2. Os Fenícios e o vidro

Muitos autores descrevem a civilização fenícia como uma civilização de comerciantes. De um grupo pequeno de cidades-estado (Biblos, Sídón, Tiro e Beirute – hoje cidades que pertencem ao Líbano) localizadas ao longo da costa oriental do Mediterrâneo, os fenícios navegaram grandes distâncias, possivelmente chegando a atingir o extremo sul da África (DUBIN, 2009). O comércio dos fenícios foi baseado em madeira - os famosos cedros do Líbano - trocados por cobre do Chipre, ouro africano, pedras preciosas, marfim e especiarias. Tecidos tingidos por púrpura de Tiro (um corante feito a partir de conchas) e contas de vidro foram também exportações comuns (DUBIN, 2009).

Era comum na civilização fenícia a oferta de objectos e contas feitas de pedras semi-preciosas, vidro ou faiança (SLEEN, 1967). Desta forma, artesãos chegavam a estas colónias e trabalhavam da maneira como conheciam advindas da região originária, porém adoptando novas formas conforme os gostos dos clientes da nova região.

Segundo a literatura sobre a presença de material vítreo encontrado na Quinta do Almaraz sabe-se que dificilmente estas peças foram ali produzidas, sugerindo a probabilidade de as peças terem chegado por via do comércio, vindas do exterior:

“O comércio é outra actividade amplamente documentada quer de forma indirecta e através da produção de materiais anteriormente referidos quer pela presença de materiais exógenos como os vidros, as peças de alabastro e o escaravelho egípcio, entre outros que só podem ter chegado ao Almaraz por essa via.” (BARROS, 2001).

1.3. Sobre o vidro do período em estudo

Os vidros de maneira geral eram silicatados soda-cálcicos e apresentavam, no que respeita ao óxido de sódio, ao óxido de cálcio e à sílica, uma composição comparável à do vidro actual. De acordo com as concentrações de antimónio, manganês, potássio, magnésio e chumbo, o grupo dos vidros dos sécs. XV-VII a.C se distingue por ter percentagens relativamente elevadas de magnésio (2-5% MgO) e potássio (1-3% K₂O) (CABRAL, 2005).

Houve uma alteração da composição dos vidros na passagem do séc. VII para o séc. VI a.C, onde os vidros que começaram a ser fabricados no séc. VI a.C. teriam sido produzidos usando como alcalino o natrão – uma mistura natural de carbonato e bicarbonato de sódio extraída de Uadi Natrum no Egipto, com menos impurezas do que as cinzas – ou então cinzas de uma planta com teores baixos de MgO e K₂O. Usavam também os seixos já que possuem poucas impurezas e, por isso, para além da sílica, contribuem de modo insignificante para a composição global do vidro. A areia, pelo contrário, é muito mais impura, podendo portanto levar à introdução no vidro de quantidades apreciáveis de outros elementos, sobretudo alumínio e cálcio (CABRAL, 2005).

Já o autor Robert H. Brill aponta que para os vidros mesopotâmicos e do oriente médio da época aproximada de 1300 a.C., as percentagens aproximadas dos óxidos são: SiO₂ – 70%, Na₂O – 14%, CaO – 8%, K₂O – 2%, MgO – 5% e Al₂O₃ – 1% (BRILL, 1999).

Um estudo de caracterização química realizado pela autora Palomar sobre contas de vidros da mesma época que as da Quinta do Almaraz e encontradas na Península Ibérica apontam as percentagens médias aproximadas: SiO₂ – 70% a 77%, Na₂O – 3% a 12%, CaO – 3% a 12%, K₂O – 1,5%, MgO – 0,5% a 5%, Fe₂O₃ – 3% e Al₂O₃ – 5% a 8% (PALOMAR; [et al], 2009).

Dentre estudos importantes sobre contas de vidro e outras peças de mesma época que as contas da Quinta do Almaraz, é possível dizer que os colorantes e opacificantes empregados para a produção de vidro eram sobretudo compostos de cobre (para vidros azuis e vermelhos), compostos de cobalto – para vidros azuis, e compostos de antimónio – para vidros brancos, amarelos e verdes (CABRAL, 2005).

Uma questão sobre qual seria o colorante azul nos vidros antigos permaneceu controversa até o ano de 1938, mesmo ano em que demonstrou-se finalmente que em certos casos era o cobre, noutros o cobalto e noutros ainda uma mistura de cobre e cobalto. O que indica que era

comum nos vidros antigos que todos eles continham cobre e cobalto em concentrações que variavam entre 0,02% e 2,8% CuO e entre 0,01% e 0,28% CoO respectivamente. Assim, designou-se que os vidros eram azuis-de-cobre quando continham menos de 0,025% CoO, variando então o seu teor de cobre entre 0,3% e 2,8% CuO (1,26% em média) e que eram azuis-de-cobalto quando continham pelo menos 0,05% CoO, verificando-se neste caso que o seu teor de cobre oscilava entre 0,02% e 1,3% CuO (0,18% em média) (CABRAL, 2005).

Um outro resultado importante foi a verificação de que, durante o período compreendido entre os sécs. XII-VII a.C., não se teria utilizado cobalto no Egito. Os mesmos investigadores verificaram ainda que, nos vidrados egípcios do I milénio a.C. coloridos com cobalto, o manganês, o níquel e o zinco raramente se encontram em concentrações superiores às de impurezas, mas que o ferro se apresenta com uma concentração muitíssimo maior do que nos vidrados do II milénio a.C. Estes resultados mostram, por conseguinte, que a fonte de cobalto a que os egípcios recorreram no I milénio a.C. teria sido diferente da usada no milénio antecedente (CABRAL, 2005).

Nos vidros brancos opacos tanto a cor como a opacidade são provocadas por partículas de antimoniato de cálcio, de forma irregular (quase sempre acicular ou plúmea), em geral pequenas (c. 5 μ m), as quais se encontram bem dispersas no interior do vidro raramente formando aglomerações (CABRAL, 2005).

Nos vidros amarelos opacos tanto a cor como a opacidade são originadas por partículas de antimoniato de chumbo com a composição de 58% de PbO e 42% de Sb₂O₅ (PbO/Sb₂O₅ = 1,38), representável pela fórmula química Pb₂Sb₂O₇, partículas essas que se distribuem de modo não-uniforme geralmente em grupos discretos (CABRAL, 2005).

1.4. Corrosão do vidro arqueológico

Um aspecto importante a considerar no estudo de vidros arqueológicos é a sua corrosão. São muitos os factores que podem influenciar o ataque químico ao vidro e facilitar a ocorrência de algum tipo de corrosão ou degradação deste material. Os mais estudados são: a influência da água, do pH, da temperatura, do tipo de composição do vidro (resistência, durabilidade e etc.), e a influência da história térmica (NAVARRO, 2003). Além destes factores citados, existem ainda outros factores como microrganismos, como fungos ou bactérias, por exemplo, a ter em atenção para a boa conservação do vidro (FLOS, 2004).

Segundo os autores Newton e Davison, a quantidade relativa de iões formadores de rede (SiO₄), na presença de água, é um dos factores que pode aumentar ou diminuir a corrosão: quanto maior for a quantidade de sílica, menor será a susceptibilidade do vidro à degradação. (NEWTON; DAVISON, 1989).

Os vidros antigos que permanecem por muito tempo enterrados em um ambiente húmido apresentam uma forte desalcalinização superficial, e como consequência, as camadas superficiais são enriquecidas em sílica. Já num ambiente seco, a camada húmida produzida

pelo ataque atmosférico contrai e se o ataque for profundo, criam-se tensões entre as camadas atacadas e o substrato, as quais podem dar lugar a descamações ou esfoliações (NAVARRO, 2003).

Tendo em vista todas estas premissas, percebeu-se que das 18 contas estudadas, muitas delas apresentam algum grau, maior ou menor, de corrosão e/ou deterioração. É extremamente perceptível a fragilidade em que estas contas encontram-se e nota-se facilmente o mau estado de conservação delas. No que concerne à superfície destas peças, ocorreu a descamação num processo avançado, e por este motivo, optou-se pela consolidação, feita pela equipa do Museu a que pertencem, através da utilização do material denominado acetato de polivilino (citado em anexo, vide 6.2.1).

1.5. A técnica de produção das contas de vidro

A técnica mais básica utilizada para a produção de contas de vidro tem o nome de “estiramento e molde do vidro sobre uma vara” e era utilizada para a produção de contas simples para colares de vidro (ROSSELL, 2004). O processo consiste em enrolar o fio de vidro numa vara de metal, dar-lhe a forma desejada de conta e introduzi-la num forno. Uma vez conseguida a consistência apropriada e a forma desejada, retirava-se a peça do forno e iniciava-se a parte decorativa. Esta pode ser muito variada, com depressões, incisões ou aplicações a quente. Finalmente a conta de vidro é retirada da vara, e quando pronta, inserida num fio, construindo um colar (ROSSELL, 2004).

Dos diferentes tipos de formas e decorações encontradas nas contas que integram este estudo, pode-se destacar: contas de formatos esféricos, contas bicónicas, contas oculadas, contas em forma de prismas triangulares, contas caneladas e contas fusiformes.

1.6. As contas de vidro da Quinta do Almaraz

O conjunto estudado de contas de vidro arqueológicas da Quinta do Almaraz representa um número total de 18 peças. Para que se pudesse discutir os resultados encontrados, preferiu-se reagrupá-las em dois conjuntos maiores de nomes “conjunto 1: contas de tipologias diversas” (Figura 1.6.1) e “conjunto 2: contas castanhas” (Figura 1.6.2). O critério adoptado para estes dois grupos foi: o primeiro conjunto possui todas as contas com estilos diferenciados sem homogeneidade entre elas. O segundo conjunto, é formado pelas contas exclusivamente de cores castanhas e sem nenhuma ornamentação ou demais cores, ou seja, de cariz monocromático. Aparentemente, pode-se dizer que estas contas são bastante homogéneas entre elas em seus aspectos estéticos.

A partir destes conjuntos, tentar-se-á identificar algumas categorias estilísticas a que possam pertencer as contas estudadas. Estudos preliminares sobre os achados de vidro já foram publicados pelo arqueólogo Luís de Barros, nomeadamente dois deles, em que apenas é citado a descoberta de objectos de vidro na Quinta do Almaraz (BARROS, 1993), e que é provável que estes objectos tenham chegado a Portugal por vias externas (BARROS, 2001), porém, não tratam da pesquisa histórica ou caracterização química destes vidros.

O conjunto 1 das contas de tipologias diversas, como o próprio nome indica, é formado por todas as contas que possuem formas diferentes, cores e decorações distintas. Subdividiu-se este grupo maior em outros grupos menores, levando-se em consideração algum aspecto similar ou pela forma, ou pelo estilo de decoração que as identificasse enquanto um subgrupo. Assim, a divisão que se fez foi: a conta (a), devido a sua forma, foi identificada por conta canelada (DUBIN, 2009). A conta (b) denominada como fusiforme. As contas (c), (d), (e) e (f) são conhecidas pela decoração de nome conta oculada (DUBIN, 2009) – assim como as contas (g), (h) e (i). Outras duas contas que formam um novo subgrupo, são em forma de prismas triangulares (atípicas nestes objectos) e não foram encontradas em literatura. Seguem a seguir imagens das contas e suas identificações.

CONJUNTO 1: CONTAS DE TIPOLOGIAS DIVERSAS

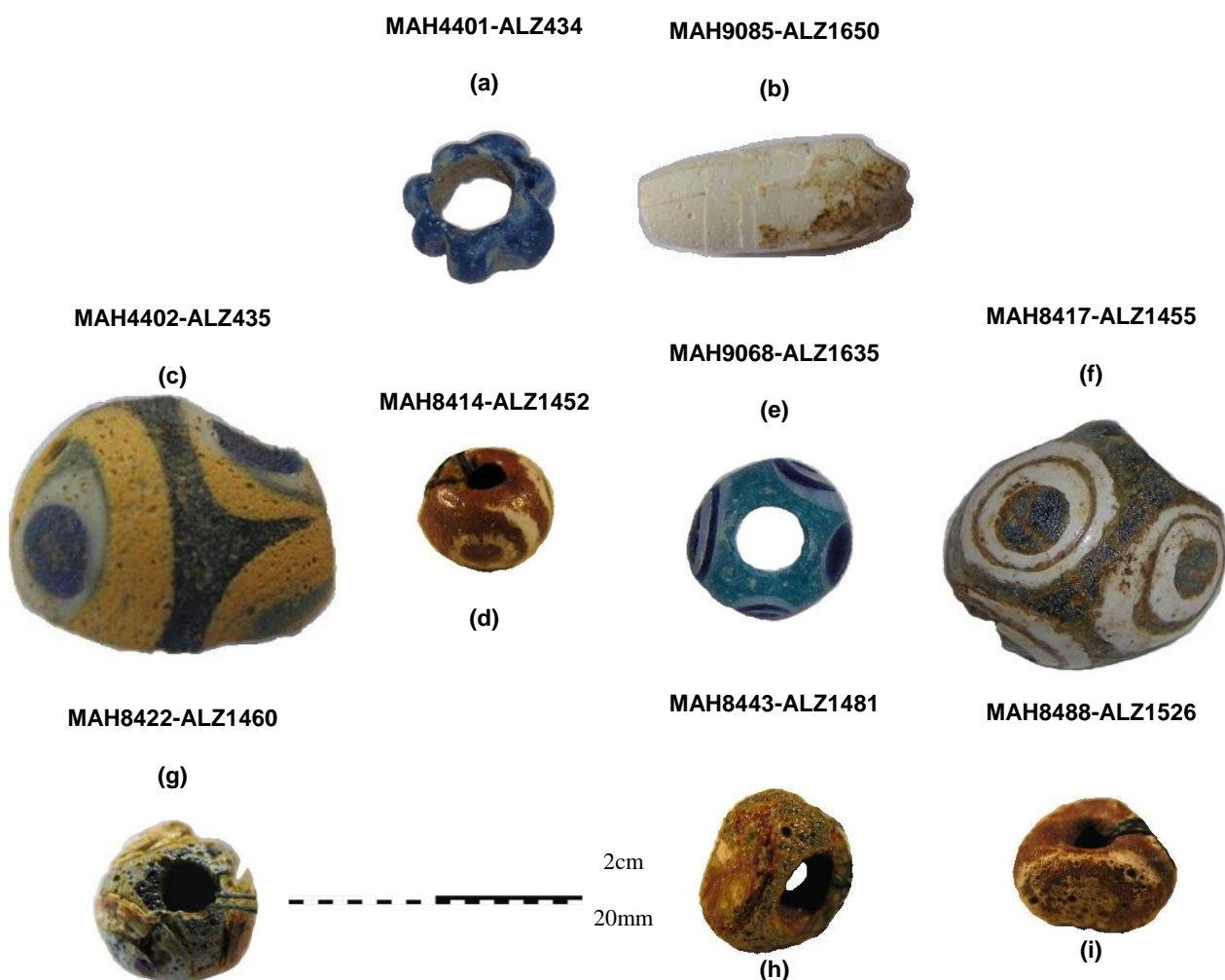


Figura 1.6.1 – Conjunto 1 de contas de vidro analisadas

A conta (a) possui uma forma muito diferenciada em relação as demais deste grupo. Na história das contas, muitas peças com esta forma foram encontradas feitas de pedras esculpidas em sulcos, e não em vidro. Na literatura, verificou-se que este estilo tem por designação conta canelada (DUBIN, 2009). Estas contas podem ser redondas ou ovais, com

sulcos longitudinais esculpidos de cavidade em cavidade. Podem ser feitas de diferentes pedras, onde as reservadas para a realeza eram de lápis-lazúli. Este estilo de conta perdurou por milhares de anos e é encontrado em muitas culturas antigas (Mesopotâmica é um exemplo), indicando riqueza e poder, mas pode ter outros significados em outras culturas (MEHAFFEY, 2008). Já a conta (b), não tem aparência de vidro devido sua opacidade e aspecto diferenciado dos vidros já vistos. Sua forma e característica porosa, quando comparada com outras contas estudadas, faz recordarem a de outros materiais, como por exemplo, os dentes ou ossos, ou ainda conchas ou material marinho.

As contas de vidros decoradas com “olhos” passaram por muitas culturas e séculos, e sobrevivem até os tempos de hoje. Dentre as peças estudadas, pelo menos quatro contas de um total de dezoito apresentam esta decoração (nas demais [figuras (g), (h) e (i)] não é possível identificar qualquer desenho devido o estado de corrosão avançado a que elas apresentam). Alguns autores apontam que “o olho é um símbolo de protecção do mal, mas simbolicamente é complexo e interpretado de diferentes maneiras” (MEHAFFEY, 2008). Egípcios, romanos, fenícios, celtas, e muitos povos utilizaram esta decoração (SLEEN, 1967).

CONJUNTO 2: CONTAS CASTANHAS

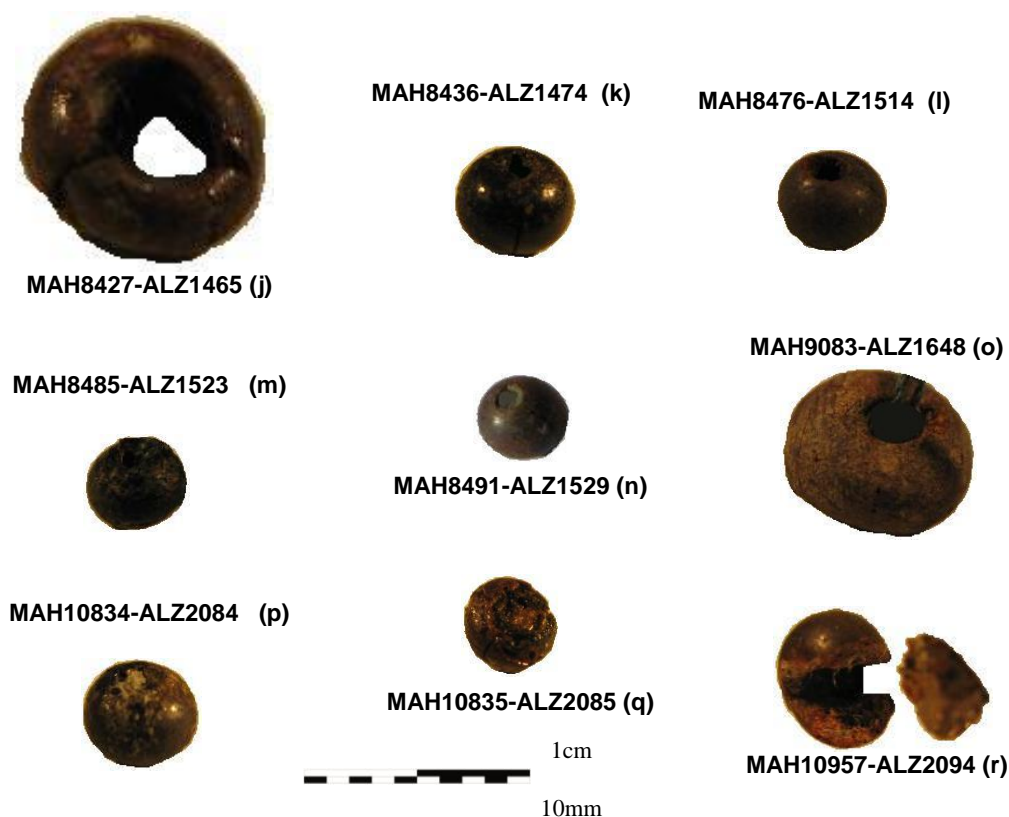


Figura 1.6.2 – Conjunto 2 de contas de vidros analisadas

Tal como descrito anteriormente, as contas do conjunto 2 possuem uma estética similar, onde não há ornamentação nelas, e a cor predominante é o castanho.

2. Secção Experimental

2.1. Microespectrometria de fluorescência de Raio-X dispersiva de energia (μ -EDXRF)

Adoptou-se este como um dos dois métodos de análise pelo facto de se tratar de uma técnica de emissão que permite uma análise multielementar ($Z > 12$), utilizada com o objectivo de se obter informação qualitativa e quantitativa sobre a composição dos vidros, além do facto de não ser destrutiva, não sendo necessária a amostragem.

A aquisição dos espectros foi realizada com o espectrómetro ArtTAX, da Bruker, directamente na superfície externa dos vidros, com o critério de analisar sempre três pontos distintos de cada cor presente na amostra. Para tanto, foram também adquiridos espectros dos padrões de vidros usados para calibração: *References Glasses* B (sódico), C (plúmbico), D (potássico) cedidos por Robert H. Brill.

A análise quantitativa foi realizada com o programa analítico *WinAxil*, composto por vários módulos, dos quais utilizaram-se o *WinAxil* e o *Winfund*. O primeiro efectua a desconvolução dos espectros obtidos por meio do programa ArtTAX e determina as áreas dos picos através do algoritmo iterativo Método dos Mínimos Quadrados. O segundo, *Winfund*, converte as áreas dos picos em concentrações através do Método dos Parâmetros Fundamentais (FPM) combinado com a calibração com os padrões e tendo em consideração os efeitos de fluorescência secundária (CURRIE, 1968). Os resultados vêm expressos em óxidos e dão-nos uma estimativa da concentração de Na_2O , determinada por diferença, uma vez que este equipamento não permite a detecção do elemento sódio. As condições de análise foram iguais para todas as contas: tensão de 40 kV, corrente do feixe de excitação de 600 μA e tempo de acumulação de 360 segundos em atmosfera de hélio.

Em relação ao procedimento experimental, as contas não necessitaram de preparo prévio, e foram analisadas em 3 pontos distintos de cada cor encontrada. Sempre que possível (quando a conta se encontrava partida ou com fissuras), foram analisados pontos no interior das contas.

2.2. Microscopia de Raman (μ -Raman)

Adoptou-se este método de análise por se tratar de uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais, de natureza não destrutiva e não invasiva. Outras vantagens apresentadas incluem a sua grande especificidade, a possibilidade de realizar as análises *in situ*, sem preparação inicial da amostra, a sua elevada resolução espacial ($> 1 \text{ nm}$) e espectral ($> 1 \text{ cm}^{-1}$), bem como a sua transportabilidade (ou em alguns casos, portabilidade). Um espectro de Raman fornece-nos uma impressão digital da molécula.

Ao contrário da técnica apresentada anteriormente, algumas das contas analisadas por microscopia de Raman necessitaram de uma preparação prévia por apresentarem consolidante (acetato de polivinilo), uma vez que a detecção deste camuflava os demais componentes presentes no vidro, interferindo na obtenção dos resultados. O único cuidado que se teve em

relação às amostras consolidadas foi o de se retirar através do uso de algodão ou cotonete, embebido em acetona, o acetato de polivinilo numa pequena região que permitisse a penetração do laser na composição da conta. As demais amostras foram analisadas *in situ*, onde o único critério de análise foi o de tentar encontrar em todas as cores presentes nas contas, alguma “impressão digital” correspondente a um composto esperado.

A análise por microscopia de Raman foi efectuada com o aparelho Labram 300 Jobin Yvon, equipado com um laser HeNe de potência de 17mW com linha de excitação a 632.8 nm e um laser de estado sólido de potência de 50mW com linha de excitação a 532 nm. Os espectros foram obtidos em *extended scan*, o laser foi focado na amostra com o auxílio de uma objectiva Olympus de longo alcance com ampliação de 50x. As condições de recolha variaram consoante a amostra estudada sendo estas: a potência do laser que incidiu na superfície da conta de vidro não ultrapassou os 0,5 mW. O tempo de aquisição variou de 10 a 15 segundos para a obtenção dos dados sobre opacificantes e colorantes utilizados nas amostras, e de 30 a 50 segundos para obtenção de informações acerca do vidro. A interpretação dos espectros foi feita através do auxílio de bases de dados da literatura (BELL; [et al], 1997; BOUCHARD e SMITH, 2003; [2]).

3. Resultados e Discussão

3.1. Resultados por μ -EDXRF

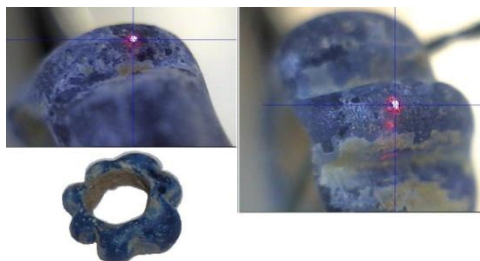
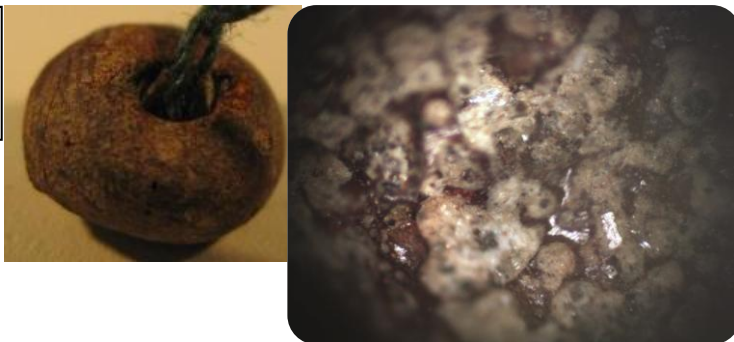


Figura 3.1.1 – Detalhe e exemplo de uma superfície analisada por μ -EDXRF, juntamente com estado avançado de degradação da conta MAH 4401 (a).

Neste estudo as contas foram divididas em dois grupos, de acordo com o descrito anteriormente (vide 1.6), e os resultados e discussão serão apresentados seguindo este critério de classificação. Tanto o conjunto 1 (contas de tipologias diversas), como o conjunto 2 (contas castanhas) demonstram resultados obtidos por μ -EDXRF muito heterogêneos.

Figura 3.1.2 – Conta MAH 9083 (o) em detalhe durante análise de superfície por microscopia de Raman.



Também pela técnica de microscopia de Raman foi possível observar durante a análise da superfície da conta MAH 9083 (o) como é heterogênea a composição do vidro (figura 3.1.2).

Tabela 3.1.1 – Caracterização e quantificação (valores mínimos e máximos encontrados nos 3 pontos analisados de cada amostra em cada cor das contas) obtidas através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados em uma composição de vidro antigo do séc. VII a.C. e expressas em % m/m e em ppm. Quando assinalado “-“ significa que não foi determinado valor algum, ou significativo.

| TABELA DE VALORES DO CONJUNTO 1 (CONTAS DE TIPOLOGIAS DIVERSAS) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| Óxidos | MAH 8488 (i) | | MAH 9085 (b) | | MAH 8414 (d) | | MAH 4401 (a) | | MAH 8422 (g) | | | MAH 8417 (f) | | | MAH 8443 (h) | | |
| | Castanho | Branco | Castanho | Branco | Castanho | Branco | Branco | Azul | Castanho | Azul | Branco | Castanho | Azul | Branco | Castanho | Azul | Branco |
| | % (m/m) | | % (m/m) | | % (m/m) | | % (m/m) | | % (m/m) | | | % (m/m) | | | % (m/m) | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 21,0 - 23,0 | 48,0 - 53,0 | 33,5 - 39,9 | 71,0 - 79,0 | 25,0 - 28,0 | 24,4 - 29,4 | 71,0 - 79,0 | 27,2 - 31,2 | 10,3 - 13,2 | 60,0 - 66,0 | 4,9 - 8,2 | 10,4 - 10,6 | 16,6 - 22,7 | 6,6 - 13,1 | 13,5 - 49,0 | 46,0 - 51,0 | 38,0 - 43,0 |
| CaO | 9,5 - 10,9 | 6,0 - 7,6 | 4,0 - 6,3 | 2,1 - 2,7 | 6,9 - 10,2 | 2,6 - 3,6 | 2,0 - 7,9 | 2,4 - 2,9 | 2,0 - 5,0 | 7,1 - 7,7 | 2,4 - 4,2 | 1,7 - 4,1 | 2,6 - 5,4 | 3,2 - 3,7 | 2,4 - 10,0 | 3,3 - 6,7 | 5,9 - 7,6 |
| Al ₂ O ₃ | 10,2 - 11,4 | 4,8 - 6,9 | 3,5 - 5,2 | 1,8 - 2,1 | 9,2 - 10,4 | 2,1 - 3,1 | 5,2 - 7,8 | 2,5 - 2,6 | 6,4 - 6,8 | 3,3 - 3,5 | 2,2 - 2,6 | 6,3 - 6,4 | 3,1 - 5,1 | 2,0 - 2,4 | 6,5 - 8,0 | 3,7 - 4,3 | 5,9 - 7,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 24,6 - 27,4 | 13,6 - 19,3 | 1,4 - 3,3 | 0,8 - 1,0 | 19,7 - 23,5 | 1,8 - 3,0 | 4,9 - 5,4 | 0,4 - 0,5 | 9,3 - 10,8 | 3,0 - 3,2 | 0,8 - 3,3 | 6,9 - 7,0 | 2,9 - 5,8 | 0,0 - 0,6 | 10,7 - 23,3 | 4,7 - 6,5 | 17,7 - 25,7 |
| K ₂ O | 0,1 - 0,2 | 0,0 - 0,1 | 1,0 - 1,6 | 0,0 - 0,4 | 0,1 - 0,3 | 0,1 - 0,2 | 0,8 - 3,8 | 0,3 - 0,4 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,3 | - | 0,1 - 0,2 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,3 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,1 |
| PbO | 0,3 - 0,4 | 0,1 - 0,2 | - | - | 0,1 - 0,2 | 0 - 0,1 | - | - | 0,5 - 1,0 | - | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,01 | - | 0,0 - 0,2 | - | 0,0 - 0,1 |
| TiO ₂ | 0,3 - 0,4 | 0,2 - 0,4 | 0,4 - 1,4 | 0,1 - 0,2 | 0,3 - 0,4 | 0,1 | 0,2 - 0,7 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,3 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,1 | 0,1 - 0,2 | 0,1 - 0,2 | 0,1 | 0,3 - 0,4 | 0,1 | 0,3 - 0,5 |
| SnO ₂ | 0,4 - 0,5 | 0,2 | - | - | - | - | - | - | 0,1 - 0,2 | 0,3 - 0,4 | 0,2 - 0,4 | 0,1 - 0,4 | 0,1 - 0,3 | 0,2 | 0,2 - 0,5 | 0,2 - 0,4 | 0,2 |
| Sb ₂ O ₅ | 0,4 - 0,5 | 15,0 - 21,0 | - | - | - | - | 0,1 - 0,2 | 0,0 - 0,1 | 0,3 - 0,7 | 0,3 | 20,0 - 22,0 | - | - | - | 0,7 - 3,0 | 0,4 - 1,2 | 22,0 - 25,0 |
| | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | | ppm | | | ppm | | |
| BaO | 871 - 2600 | 775 - 975 | 400 - 1400 | 218 - 225 | 800 - 1700 | 206 - 258 | 600 - 4900 | 204 - 222 | 800 - 1400 | 278 - 290 | 264 - 377 | 353 - 384 | 278 - 335 | 179 - 202 | 601 - 900 | 464 - 527 | 1010 - 1060 |
| Cl | 1100 - 1300 | 800 - 1000 | 426 - 700 | 0 - 500 | 826 - 1300 | 400 - 500 | 1800 - 3500 | 1400 - 1700 | 625 - 700 | 3400 - 3500 | 450 - 500 | 1000 - 1200 | 500 - 1600 | 400 - 1100 | 747 - 1500 | 0 - 1000 | 800 - 855 |
| CoO | 1600 - 1800 | 980 - 1400 | 104 - 310 | 77 - 100 | 1300 - 1500 | 163 - 300 | 440 - 990 | 310 - 350 | 0 - 2000 | 710 - 720 | 260 - 870 | 450 - 460 | 220 - 360 | 40 - 45 | 650 - 1300 | 300 - 390 | 1100 - 1600 |
| Cr ₂ O ₃ | 1000 - 1500 | 410 - 1120 | 50 - 90 | 43 - 70 | 620 - 1800 | 170 - 360 | 65 - 390 | 25 - 26 | 400 - 1100 | 60 - 63 | 62 - 340 | 610 - 840 | 60 - 210 | 0 - 40 | 290 - 4100 | 90 - 100 | 0 - 370 |
| CuO | 140 - 170 | 40 - 94 | 71 - 146 | 51 - 65 | 71 - 174 | 20 - 47 | 0 - 402 | 445 - 1900 | 58 - 87 | 29 - 31 | 27 - 43 | 63 - 68 | 46 - 57 | 15 - 18 | 60 - 120 | 21 - 29 | 100 - 110 |
| MnO | 214 - 720 | 176 - 230 | 200 - 9500 | 72 - 95 | 1100 - 1200 | 101 - 190 | 80 - 300 | 30 - 31 | 99 - 111 | 59 - 78 | 77 - 102 | 340 - 390 | 210 - 320 | 33 - 45 | 133 - 480 | 107 - 118 | 240 - 257 |
| SrO | 670 - 900 | 410 - 510 | 82 - 123 | 65 - 98 | 220 - 380 | 56 - 111 | 82 - 370 | 186 - 198 | 122 - 210 | 0 - 240 | 140 - 210 | 100 - 156 | 170 - 220 | 58 - 66 | 220 - 590 | 180 - 400 | 210 - 800 |

Os resultados obtidos para a composição do vidro são heterogêneos mesmo nos pontos analisados nas fracturas ou fissuras, o que indica que de uma forma geral toda a conta se encontra deteriorada, e não apenas a sua superfície. Dos resultados apresentados na tabela 3.1.1. pode-se afirmar que:

1. Em relação ao óxido de silício, verificou-se na maioria das contas que o SiO_2 apresenta percentagens inferiores ao que se esperaria para vidros desta época (BRILL, 1999; CABRAL, 2005), confirmando assim o seu elevado grau de deterioração. Neste grupo de contas de tipologias diversas, os valores obtidos para o teor de sílica são muito heterogêneos. Apenas nas contas (a), (b) e (i), os valores de sílica encontrados para o vidro de cor branca se aproximam do esperado, o mesmo acontecendo nas contas (g) e (h) no vidro de cor azul.
2. De uma forma geral as contas apresentam valores de Al_2O_3 muito elevados quando comparados com a literatura (BRILL, 1999; CABRAL, 2005).
3. Também os valores de Fe_2O_3 são muito elevados ou seja, não existe um parâmetro de utilização deste óxido por cor.
4. As contas deste conjunto não são potássicas uma vez que apresentam valores muito baixos ou próximos a 1% m/m. O baixo teor deste óxido ($\text{K}_2\text{O} < 1\%$ m/m) sugere o uso de Natrão (um mineral de carbonato de sódio hidratado) na produção do vidro. Contraditoriamente, o Natrão foi a principal fonte de compostos alcalinos do período romano até a Idade Média (UBOLDI; VERITÀ, 2003).
5. Em relação ao óxido de cálcio (CaO), os teores deste variam de 1,7% m/m a 10,9% m/m em seu máximo, apresentando uma grande dispersão de valores.
6. Em relação ao TiO_2 os valores não ultrapassam 0,5% m/m, com excepção da conta (b) que apresenta valor de 1,4% m/m. O mesmo acontece com o PbO em que os valores maiores não ultrapassam 1,0% m/m.
7. As contas (c) e (e) apresentam problemas na quantificação e não serão discutidas.

Tabela 3.1.2 – Caracterização e quantificação (valores mínimos e máximos encontrados nos 3 pontos analisados de cada conta castanha) obtida através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos óxidos e principais elementos químicos encontrados em uma composição de vidro antigo do séc. VII a.C. e expressas em % m/m e em ppm. Quando assinalado “-“ significa que não foi determinado valor algum, ou significativo.

TABELA DE VALORES DO CONJUNTO 2 (CONTAS CASTANHAS)

| <u>Óxidos</u> | MAH 8427 (j) | MAH 8476 (l) | MAH 8485 (m) | MAH 9083 (o) | MAH 10834 (p) | MAH 10835 (q) | MAH 10957 (r) |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> | <u>Corpo</u> |
| | % (m/m) | % (m/m) | % (m/m) | % (m/m) | % (m/m) | % (m/m) | % (m/m) |
| SiO ₂ | 24,0 - 33,0 | 25,8 - 34,0 | 53,0 - 70,0 | 25,3 - 30,9 | 30,0 - 33,0 | 12,0 - 17,0 | 22,7 - 23,5 |
| CaO | 8,0 - 9,6 | 4,1 - 8,2 | 6,6 - 8,0 | 2,6 - 4,8 | 7,0 - 8,5 | 5,1 - 5,7 | 8,2 - 9,0 |
| Al ₂ O ₃ | 8,3 - 10,5 | 8,0 - 9,5 | 4,4 - 11,4 | 4,0 - 7,0 | 5,0 - 9,8 | 2,0 - 3,0 | 9,2 - 9,3 |
| Fe ₂ O ₃ | 18,5 - 23,2 | 14,9 - 19,0 | 10,2 - 11,0 | 4,6 - 8,5 | 18,7 - 29,3 | 8,7 - 15,0 | 16,2 - 17,0 |
| K ₂ O | 0,2 - 0,5 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,4 | 0,5 - 0,6 | 0,3 - 0,7 | 0,0 - 0,1 | 0,0 - 0,3 |
| PbO | 0,0 - 0,7 | 0,1 - 0,2 | 0,0 - 0,1 | 0,81 - 1,6 | 0,2 | 0,0 - 0,2 | 0,2 |
| TiO ₂ | 0,0 - 0,2 | 0,1 | 0,0 - 0,1 | 0,1 - 0,2 | 0,1 - 0,2 | 0,01 | 0,0 - 0,2 |
| | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| BaO | 1600 - 2200 | 572 - 1500 | 576 - 614 | 370 - 700 | 1200 - 1400 | 460 - 1300 | 0 - 1400 |
| Cl | 0 - 1400 | 800 - 900 | 0 - 6700 | 659 - 800 | 1100 - 1200 | 0 - 900 | 800 - 900 |
| CoO | 1100 - 1600 | 930 - 1100 | 600 - 670 | 300 - 490 | 1200 - 1800 | 500 - 920 | 950 - 970 |
| Cr ₂ O ₃ | 250 - 310 | 240 - 1100 | 104 - 190 | 61 - 130 | 250 - 360 | 84 - 230 | 111,2 - 200 |
| CuO | 1400 - 2000 | 25 - 52 | 236 - 420 | 100 - 136 | 5800 - 12000 | 300 - 8000 | 515 - 609 |
| MnO | 1200 - 2700 | 131 - 157 | 148 - 250 | 770 - 910 | 0 - 12000 | 120 - 159 | 3400 - 5200 |
| Sb ₂ O ₅ | - | 5 - 2780 | 3300 - 3600 | 1860 - 2450 | 3740 - 4150 | 2910 - 3000 | 5 - 3420 |
| SnO ₂ | - | 1540 - 3000 | 3300 - 4000 | 1800 - 1900 | 2800 - 3000 | 2100 - 2600 | 3700 - 5000 |
| SrO | 320 - 350 | 170 - 300 | 180 - 430 | 52 - 132 | 570 - 680 | 320 - 380 | 330 - 360 |

De maneira geral, dos resultados apresentados na Tabela 3.1.2. para os valores obtidos do conjunto 2 (contas castanhas) pode-se afirmar que:

1. Em relação ao SiO₂, verificou-se que este apresenta percentagens inferiores ao esperado para o vidro do período em estudo, confirmando mais uma vez o seu grau de deterioração. Apenas a conta (m) apresenta teores de sílica correspondentes à composição de um vidro da antiguidade (BRILL, 1999; CABRAL, 2005). As demais possuem valores que variam entre 12% m/m e 34% m/m em sua totalidade.

- O valor de Al_2O_3 varia entre 2% m/m a 10,5% m/m. Já o Fe_2O_3 em todas elas tem valores muito elevados (variam entre 4,5% a 29,3% m/m).
- As contas deste conjunto não são potássicas uma vez que apresentam valores muito baixos ou próximos a 1,0% m/m, conforme justificado anteriormente, indicativo do uso de natrão na produção deste vidro (UBOLDI; VERITÀ, 2003).
- Em relação ao óxido de cálcio, os valores correspondem de 2,6% m/m a 9,6% m/m em seu máximo, apesar de este elemento apresentar valores bem variados no geral.
- Em relação ao TiO_2 os valores não ultrapassam 0,2% m/m, ou seja, valores muito baixos. O mesmo acontece com o PbO , em que os valores não ultrapassam 1,0% m/m, com exceção da conta (o) que tem valor 1,6% m/m.
- As contas (k) e (n) apresentam problemas na quantificação e não serão discutidas.

3.2. Resultados por μ -Raman

A tabela a seguir (tabela 3.2.1) possui uma lista de compostos identificados pela técnica de microscopia de Raman, separados pelos grupos de contas 1 (contas de tipologias diversas) e 2 (contas castanhas).

Tabela 3.2.1 – Lista de compostos identificados por microscopia de Raman nas contas estudadas.

| COMPOSTOS ENCONTRADOS | GRUPO 1 (CONTAS DIVERSAS) | | | | | | | | | GRUPO 2 (CONTAS CASTANHAS) | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | (h) | (i) | (j) | (k) | (l) | (m) | (n) | (o) | (p) | (q) | (r) |
| Amarelo de Nápoles | X | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Azul Egípcio | X | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Antimoniato de Cálcio | X X X X X X X X | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Goetite | | | | | | | | | | X X | | | | | | | | |
| Hematite | X | X | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lepidocrocite | X | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| Maghemite | | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| Magnetite | X X | | | | | | | | | X X | X | | | | | | | |
| Óxido de Manganês | | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| Anatase | X X | | | | | | | | | X X | X | | | | | | | |
| Rutilo | | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| Calcite | X | X X X X | | | | | | | | X X X | X X | | | | | | | |
| Gesso | X | X X | | | | | | | | X | X | | | | | | | |
| Cassiterite | | | | | | | | | | X | | | | | | | | |
| Quartzo | X | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Compostos Negros à Base de Carbono | X | | | | | | | | | | | | | | | | | |

VIDRO

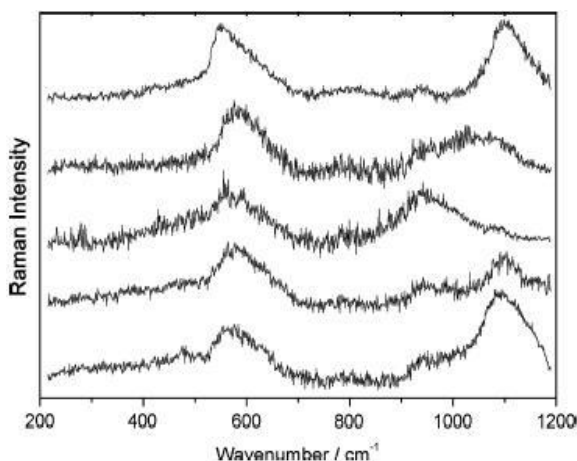


Figura 3.2.1 – Espectros microscopia de Raman de vidros silicatados soda-cálcicos (CESARATTO, [et al], 2010).

A análise por microscopia de Raman em artefactos de vidro arqueológico é muitas vezes difícil devido à natureza amorfa do vidro e de suas fortes variações na composição química, mesmo se tratando de um único objecto (CESARATTO, [et al], 2010). Vários estudos feitos em vidros onde utilizou-se a técnica analítica por microscopia de Raman conseguiram mostrar duas bandas largas, as bandas típicas de um vidro silicatado, uma a ca. 500 cm^{-1} atribuída ao modo de flexão da ligação Si–O e outra a ca. 1000 cm^{-1} atribuída ao modo de extensão da ligação Si–O (CESARATTO, [et al],

2010). Na Figura 3.2.1 apresenta-se um exemplo de espectro obtido por microscopia de Raman onde se podem observar as bandas características identificativas da rede vítrea, de vidros silicatados soda-cálcicos (CESARATTO, [et al], 2010).

Cesaratto et al. explicam que a estrutura de curta extensão de um vidro silicatado é composto por unidades de SiO_4 tetraédricas, em que o oxigénio actua como ponte entre diferentes tetraedros (pontes de oxigénio). Na presença de modificadores de vidro, algumas destas ligações entre as unidades SiO_4 tetraédrica são quebradas e substituídas pelos modificadores. Como tal as bandas observadas em microscopia de Raman sofrem alterações mais especificamente desvios em número de onda (CESARATTO, A. [et al], 2010).

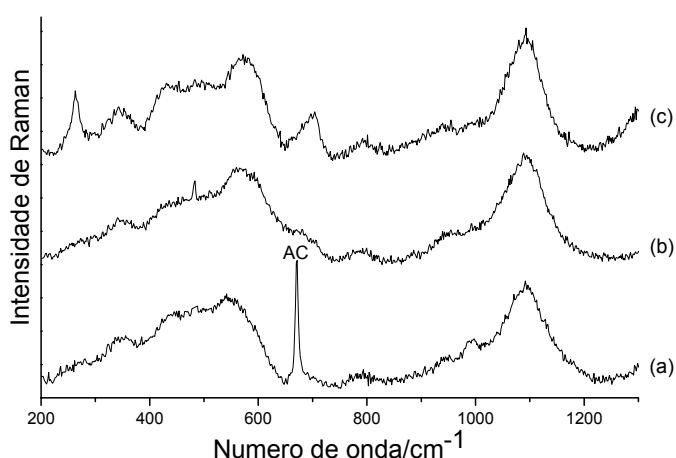


Figura 3.2.2 – Espectros de Raman de SiO_2 obtidos na superfície da conta MAH 9068 / ALZ 1635 que apresentam as bandas características do vidro soda-cálcicos: vidro branco (a), vidro azul claro (b) e vidro azul escuro (c).

Os espectros apresentados foram obtidos de diferentes pontos de uma mesma conta (MAH9068 / ALZ1635), de acordo com a mudança de cor de branco para azul escuro, onde é possível verificar que não existe variação nas bandas referentes a cada cor. Ou seja, a estrutura vítrea não sofreu alterações aparentes mesmo com a adição de diferentes óxidos e dos elementos responsáveis pelas formações das cores nos vidros.

Na tabela a seguir (Tabela 3.2.2) é possível perceber de forma resumida como dentre as técnicas utilizadas neste estudo, a microscopia de Raman foi a que mais auxiliou a identificar a presença de compostos da estrutura vítrea em cada um dos grupos (1 – contas diversas e 2 – contas castanhas).

O grupo 2 das contas castanhas foi o que maior apresentou dificuldades em ambas as técnicas para se fazer a caracterização química dos elementos e compostos. Mesmo assim, foi importante o uso complementar das técnicas adoptadas, uma vez que a microscopia de Raman permitiu a identificação dos compostos presentes, e a μ -EDXRF permitiu a sua quantificação.

Tabela 3.2.2 – Tabela demonstrativa das contas dos grupos 1 e 2 em que foi possível reconhecer por microscopia de Raman bandas identificativas da estrutura vítrea.

| IDENTIFICAÇÃO CONTAS | | μ -RAMAN |
|----------------------------|----------------------|--------------|
| Grupo 1 (Contas Diversas) | MAH 4401 / ALZ 434 | X |
| | MAH 9085 / ALZ 1650 | |
| | MAH 8422 / ALZ 1460 | X |
| | MAH 4402 / ALZ 435 | X |
| | MAH 8417 / ALZ 1455 | X |
| | MAH 9068 / ALZ 1635 | X |
| | MAH 8414 / ALZ 1452 | |
| | MAH 8488 / ALZ 1526 | |
| | MAH 8443 / ALZ 1481 | X |
| Grupo 2 (Contas Castanhas) | MAH 8427 / ALZ 1465 | |
| | MAH 8436 / ALZ 1474 | |
| | MAH 8476 / ALZ 1514 | |
| | MAH 8485 / ALZ 1523 | X |
| | MAH 8491 / ALZ 1529 | |
| | MAH 9083 / ALZ 1648 | X |
| | MAH 10834 / ALZ 2084 | |
| | MAH 10835 / ALZ 2085 | |
| | MAH 10957 / ALZ 2094 | X |

OPACIFICANTE

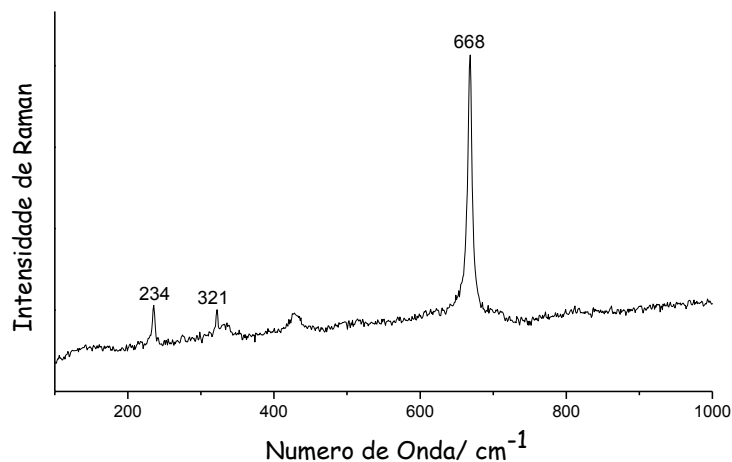


Figura 3.2.3 – Espectro de Raman do antimoniato de cálcio obtido na superfície da conta MAH 8488 / ALZ 1526.

O antimoniato de cálcio foi utilizado como opacificante, ou seja, para se obter um efeito opaco em vidros brancos (adição apenas de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), azuis turquesas ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ combinado com Cu^{2+}) ou azuis mais escuros ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ combinado com Co). Tem por bandas características de Raman: 318, 367, 472, 624, 781 e 821cm^{-1} (GEDZEVIČIŪTĖ, 2009). Era comum na antiguidade o uso de pequenas partículas ($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$) de antimoniato de cálcio dispersas na composição dos vidros (aparentemente esta era uma técnica de domínio egípcio). Esta variedade de novos corantes opacos apareceram junto com a invenção do vidro, algumas das quais são exclusivas para este material, enquanto alguns aparecem em outros suportes, por exemplo faiança (SHORTLAND, 2002). É possível perceber que o opacificante antimoniato de cálcio está presente apenas nas contas do grupo 1 (contas diversas).

CASTANHOS E VERMELHOS

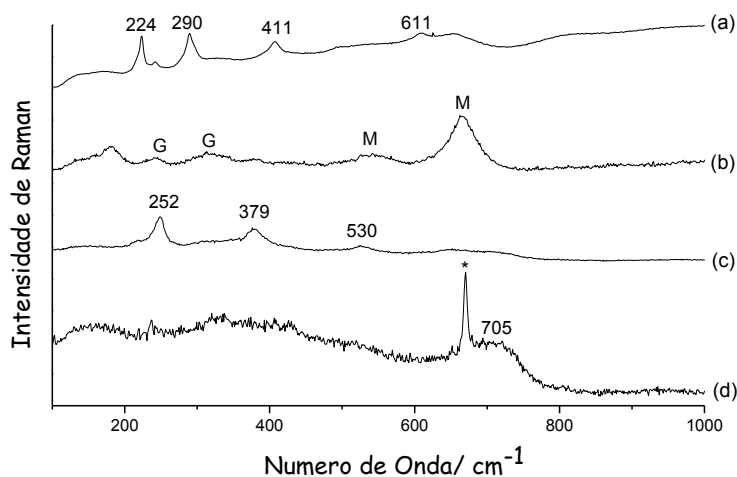


Figura 3.2.4 – Espectros de Raman da hematite (a), da goetite e magnetite (b), do lepidocrocite (c) e da maghemite (d) e do antimoniato de cálcio (representado por * em (d)) obtidos na superfície das contas MAH 4401 / ALZ 434, MAH 9083 / ALZ 1648, MAH 8414 / ALZ 1452 e MAH 8488 / ALZ 1526, respectivamente.

As bandas características da hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são: 1330, 611, 498, 411, 299, 291, 245 e 224 cm^{-1} segundo literatura. A banda a ca. 411 cm^{-1} é particularmente sensível a variações causadas pela hidratação ou por outras substituições, além da sensibilidade pela temperatura do laser na amostra (BOUCHARD; SMITH, 2005). A goetite (G; $\alpha\text{-FeOOH}$) tem por bandas típicas: 552, 485, 387, 300, 247 e 92 cm^{-1} . Associado a este composto identificou-se magnetite (M; Fe_3O_4) que tem por bandas características: 315, 549, e 673 cm^{-1} (MURALHA; REHREN; CLARK, 2011). Ambas estão representadas no espectro (b). A lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) é caracterizada pelas bandas 530, 379 e 252 cm^{-1} . A maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possui por picos típicos 350, 503 e ao redor de 700 cm^{-1} (BALASUBRAMANIAM, [et al], 2003). Todos estes minerais estão ligados a função de pigmentos e nas análises revelaram-se como compostos mais homogêneos e frequentemente mais bem preservados (BENEDETTO, [et al], 2010).

AMARELO

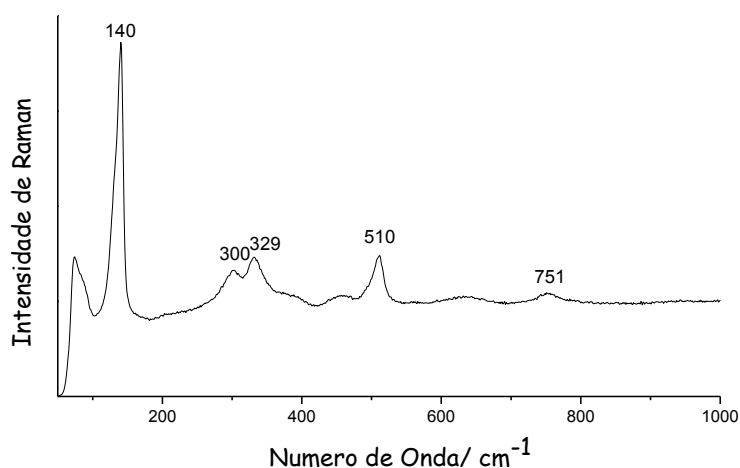


Figura 3.2.5 – Espectro de Raman do amarelo de Nápoles obtido na superfície da conta MAH 4402 / ALZ 435.

O amarelo de Nápoles é um pigmento formado por antimoniato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) e tem por bandas características: 140, 329, 448 e 506 cm^{-1} . As bandas a 300 e a 329 cm^{-1} estão atribuídas a ligação O-Sb-O (BAHFENNE, 2009). Este pigmento é conhecido e utilizado desde o antigo Egito no segundo milénio a.C. e também utilizado como opacificante em vidros amarelos (BELL; [et al], 1997; GEDZEVIČIŪTĖ, 2009). Embora este pigmento fosse recolhido em zonas de origens vulcânicas, no entanto era sujeito a tratamentos pelo fogo semelhantes aos de alguns pigmentos realmente artificiais (CRUZ, 2007).

AZUL

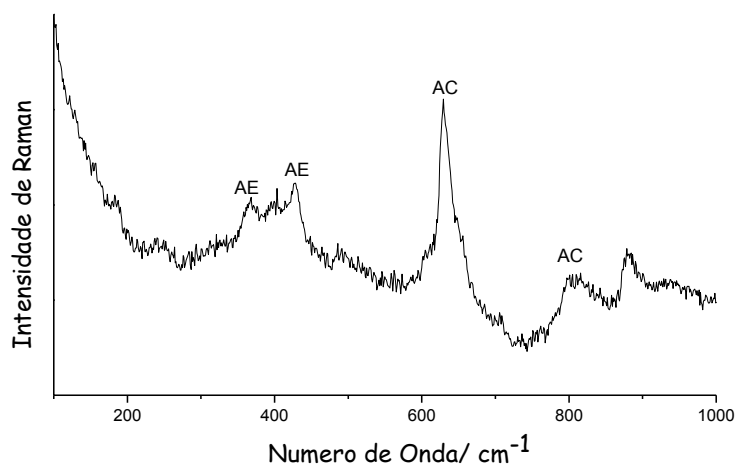


Figura 3.2.6 – Espectro de Raman do azul Egípcio (AE) e do antimoniato de cálcio (AC) obtido na superfície da conta MAH 8443 / ALZ 1481.

O azul Egípcio é um pigmento formado por um silicato de cálcio e cobre ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), onde se observaram algumas bandas características como a 377 e 430 cm^{-1} (mais intensa). É provavelmente um dos primeiros pigmentos sintéticos da história - obtido por fusão de cobre, sílica e calcário. Já preparado no terceiro milênio a.C., foi o principal pigmento azul utilizado no Egito e também pela civilização romana, embora tenha caído em desuso a partir do século IX (CRUZ, 2007). Também é conhecido pelo nome de cuprorivaite (BELL; [et al], 1997). Habitualmente os pigmentos azuis mais utilizados eram os constituídos pelo elemento cobalto.

OUTROS MATERIAIS

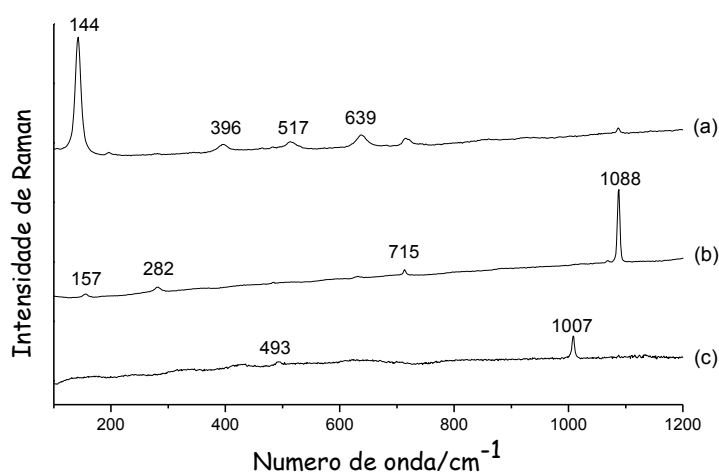


Figura 3.2.7 – Espectros de Raman da anatase (a), da calcite (b) e do gesso (c) obtidos na superfície das contas MAH 9085/ ALZ 1650 e MAH 4401 / ALZ 434 para os dois últimos compostos, respectivamente.

O dióxido de titânio TiO_2 (a) foi identificado na sua versão polimorfa de anatase, estando usualmente associado aos minerais argilosos. Embora as argilas possam originar espectros de Raman, são no entanto sinais fracos (MURAD, 1997). Obteve-se espectros com as bandas

características da anatase (a): 144, 198, 396, 517, 639 cm^{-1} (BOUCHARD e SMITH, 2003). A calcite (b) pode ser facilmente distinguível através de microscopia de Raman com bandas características a 157, 282 e 1088 cm^{-1} (BELL; [et al], 1997). Outro composto identificado, o gesso (c), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta bandas típicas a 181, 414, 493, 619, 670, 1007 e 1132 cm^{-1} (BELL; [et al], 1997). O facto destes compostos serem em sua maioria de cor branca não significa que eles estejam associados a cor branca do vidro. Podem apenas estarem dispersos na composição, por fazerem parte de minerais e argilas usados na produção das contas de vidro estudadas, ou então, devido ao facto das contas terem permanecido muito tempo enterradas, estes compostos podem ser advindos de contaminações pelo solo. A calcite é o segundo composto maioritário presente nos dois grupos, tanto das diversas (grupo 1) quanto das castanhas (grupo 2).

3.3. Comparação com estudos de composição de contas vidros da Idade do Ferro

Objectos como as contas de vidro foram feitos muitas vezes em centros diferentes, e por vezes até em continentes distantes (ROBERTSHAW, 2010), onde a comercialização e a reciclagem do vidro podem ser factores que dificultam a afirmação com tamanha veracidade que um vidro foi produzido em tal região, por determinada civilização.

Partindo da assumpção que as contas de vidro estudadas são respectivamente fenícias e pertencentes a Idade do Ferro, procurou-se comparar com dados da literatura sobre composições típicas do vidro deste período.

Considerando-se primeiramente os resultados publicados sobre a composição do vidro de contas encontradas em território ibérico sabe-se que contas de vidros da mesma época que as da Quinta do Almaraz apresentam de uma forma geral as seguintes composições: SiO_2 – 70% a 77%, Na_2O – 3% a 12%, CaO – 3% a 12%, K_2O – 1,5%, MgO – 0,5% a 5%, Fe_2O_3 – 3% e Al_2O_3 – 5% a 8% (PALOMAR, 2009). No entanto os resultados obtidos nas análises das contas da Quinta do Almaraz distanciam-se significativamente destas composições, provavelmente devido ao estado de deterioração das mesmas.

Recorreu-se ainda à obra de Robert H. Brill, autor que desenvolveu um abrangente catálogo de vidros antigos a partir de suas composições químicas (BRILL, 1999). A seguir apresenta-se uma tabela (tabela 3.3.1) em que apontou-se percentagens de algumas amostras analisadas por Brill que pertencem ao período chamado Idade do Ferro, além de vidros mais antigos, seja na composição, seja na percentagem (a descrição das amostras estão em anexo, vide 6.3).

Tabela 3.3.1 – Caracterização e quantificação (valores médios encontrados em cada amostra) obtidas através de análise feita pela técnica de μ -EDXRF dos principais óxidos e elementos químicos encontrados em composições de vidros antigos e do séc. VII a.C. catalogadas por Robert H. Brill (BRILL, 1999). Quando assinalado “-” significa que não foi determinado valor algum, ou significativo.

| TABELA DE COMPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE VIDROS ANTIGOS ANALISADAS POR ROBERT H. BRILL | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Identificação → | 3968 | 721a | 5429 | 5431 | 5433 | 5434 | 3462 | 3463 | 3467 |
| ELEMENTOS | | | | | | | | | |
| Al_2O_3 | 15,10 | 3,0 | 4,53 | 0,80 | 2,32 | 3,0 | 1,33 | 1,17 | 1,57 |
| CaO | 3,24 | 12,0 | 5,02 | 1,56 | 5,02 | 9,0 | 6,41 | 5,94 | 5,49 |
| CoO | - | 0,001 | - | - | - | - | - | - | - |
| CuO | 0,005 | 5,0 | 0,003 | 0,005 | 0,12 | 1,0 | 0,44 | 0,55 | 0,001 |
| Fe_2O_3 | 8,48 | 3,0 | 6,50 | 11,20 | 7,90 | 8,0 | 20,20 | 14,90 | 15,0 |
| K_2O | 2,42 | 1,0 | 2,66 | 0,83 | 1,53 | 6,0 | 7,76 | 7,90 | 0,88 |
| MnO | 0,11 | 0,03 | 0,014 | 0,011 | 0,04 | 0,01 | 0,24 | 0,50 | 0,53 |
| Na_2O | 3,10 | 0,10 | 15,90 | 17,10 | 18,40 | 10,0 | 2,16 | 1,99 | 7,72 |
| PbO | 0,005 | 0,07 | - | - | 0,10 | 0,02 | 0,01 | 0,005 | 0,01 |
| Sb_2O_5 | - | 7,0 | - | - | 0,22 | 0,75 | 0,01 | 0,01 | 0,03 |
| SiO_2 | 64,21 | >30,0 | 61,19 | 63,82 | 59,71 | 59,0 | 57,12 | 61,68 | 67,42 |
| SnO_2 | - | - | - | - | - | - | 0,08 | 0,005 | - |
| TiO_2 | 0,85 | 0,03 | 0,15 | 3,32 | 0,15 | 0,15 | 0,13 | 0,10 | 0,10 |

Os valores de SiO_2 obtidos por μ -EDXRF (vide tabela 3.1.1) nas contas do conjunto 1 (contas diversas) se assemelham mais com os valores descritos pelo autor Brill conforme a tabela 3.3.1 (BRILL, 1999). Em relação ao conjunto 2 (contas castanhas), estão muito abaixo, onde somente a amostra 721a possui $SiO_2 > 30$, que é o caso das contas estudadas. Os valores de Al_2O_3 estão mais elevados nos dois conjuntos estudados do que a literatura indica para este período. Em relação ao CaO os valores estão parecidos e são bem variados. E no caso do Fe_2O_3 , as contas estudadas apresentam valores maiores em relação aos estudos do autor (BRILL, 1999), apesar das percentagens na literatura também serem elevadas. Apenas a amostra 721a teria uma proximidade com as contas deste estudo.

4. Considerações Finais

A primeira questão a se levar em consideração é que os resultados deste estudo no que diz respeito à composição do vidro e às técnicas de produção – nomeadamente da produção de contas de vidro no século VII a.C. – são ainda preliminares. Isso porque é a primeira vez que é feito aqui em Portugal um estudo neste viés químico (caracterização) do material vidro em contas de vidro e portanto, qualquer referência e literatura acerca deste tema aqui em Portugal é ainda recente e pouco abrangente.

Este pequeno conjunto de 18 contas de vidro não pode ser entendido enquanto um grupo uniforme, devido às particularidades de decoração, forma e composição química (por serem muito distintas entre cada peça). Acrescenta-se ainda que todo o conjunto de contas apresenta um avançado estado de deterioração, o que não permitiu obter informações precisas sobre a composição do vidro, uma vez que as análises foram feitas apenas nas superfícies nas contas, e os resultados podem não representar a totalidade dos valores encontrados. No entanto, pretende-se que com este trabalho que se abram novas oportunidades e possibilidades de investigação, pois tratam-se claramente de contas de elevado valor arqueológico e no que diz respeito a qualidade técnica, no mínimo curiosa.

Contudo, em relação às análises obtidas, verificou-se que todos os vidros são silicatados soda-cálcicos. Foram identificados na composição dos vidros elevados níveis de CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Verificou-se a presença de antimoniato de cálcio utilizado como opacificante nos vidros brancos, e como colorantes, o óxido de cobalto nos vidros azuis, o óxido de cobre nos vidros turquesas, e o óxido de ferro nos vidros amarelados e castanhos. Identificou-se por microscopia de Raman o pigmento azul Egípcio na conta MAH 8443 / ALZ 1481 e o pigmento amarelo de Nápoles na conta MAH 4402 / ALZ 435 (além de pigmento foi utilizado como opacificante também), compatíveis com o período da Idade do Ferro. Foram feitas comparações de resultados com a literatura e chegou-se à conclusão preliminar que embora não se trate dos mesmos valores de composições descritas para este período, não é possível afirmar que estas contas não sejam do período da Idade do Ferro e/ou produzidas pela civilização fenícia como foi sugerido pelo arqueólogo responsável pelas escavações.

Os valores encontrados para o SiO_2 são muito baixos em alguns pontos analisados em algumas das contas e podem não ser suficientemente confiáveis, uma vez que os padrões usados na calibração do equipamento de $\mu\text{-EDXRF}$ não possuem teores de composições químicas compatíveis com as das contas estudadas.

Apesar do alto teor de óxido de ferro encontrado em muitas das amostras e que provavelmente estão relacionadas com a maior ou menor cristalização da rede vítrea (fenómeno da devitrificação), sabe-se que é possível, do ponto de vista fundamental, derreter um vidro (por exemplo Na-Si-Fe) com este alto teor (25-30%) de Fe_2O_3 , como foi confirmado no tópico (vide 3.2) das amostras analisadas por Robert H. Brill (BRILL, 1999). O problema desta percentagem na composição do vidro é que o óxido de ferro em grande quantidade provoca uma influência

negativa em relação a durabilidade química deste material, deixando-o com uma rede vítrea pobre e pouco resistente.

Por outro lado, a técnica de microscopia de Raman se mostrou fundamental e permitiu identificar alguns materiais importantes na manufactura das contas, nomeadamente os agentes colorantes e o opacificante. Os minerais encontrados nas análises, óxidos e pigmentos são comuns aos estudados por outros autores. Em algumas contas não conseguiu-se detectar e obter espectros com bandas características do SiO_2 , provavelmente por esta técnica ter sido realizada apenas na superfície das contas, além destas estarem muito degradadas e com distribuição heterogénea de seus compostos.

Propõem-se o estudo da composição química e técnica destas contas por outros meios analíticos, a fim de comparar com outros exemplos encontrados aqui em Portugal, porém em outras regiões ou pertencentes a colecções de outras instituições – como por exemplo, as contas de mesmo estilo estético das denominadas contas oculadas que estão na reserva no Museu Nacional de Arqueologia de Lisboa, que representam um grupo de centenas de contas e assim, são material suficiente para novas comparações e conclusões mais acertadas. Será igualmente importante determinar com maior precisão as quantidades de sílica presentes, para se tentar classificar este material enquanto vidro, o que neste estudo ainda não é certo. Também por outras técnicas (como SEM ou PIXE) poder-se-á quantificar as percentagens de Na_2O na composição do vidro (além de outros elementos com número atómico baixo), com o intuito não só para tornar a sua quantificação mais exacta, mas também para que as comparações com vidros de outras proveniências possam ser feitas com maior rigor.

5. Referências Bibliográficas

- BAHFENNE, S.; FROST, R. L. *Vibrational spectroscopic study of the antimonate mineral bindheimite $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$* . Austrália: Elsevier Science; Spectrochimica Acta Part A 74, pp. 100-103, 2009.
- BALASUBRAMANIAM R. [et al]. *Characterization of rust on ancient Indian iron*. India: Current Science, Vol. 85, nº 11, 10, dezembro 2003.
- BARROS, Luís de. *Quinta do Almaraz: o princípio de Almada Cidade*. Anais de Almada, Revista Cultural 4. Almada: Câmara Municipal de Almada, 2001.
- BARROS, L.; CARDOSO, J. L.; SABROSA, A. *Fenícios na Margem Sul do Tejo: economia e integração cultural do povoado do Almaraz – Almada*. Estudos Orientais IV: Os Fenícios no território Português. Lisboa: Instituto Oriental, 1993.
- BARROS, L.; SOARES, A. M. Monge. *Cronologia absoluta para a ocupação orientalizante da Quinta do Almaraz, no estuário do Tejo (Almada, Portugal)*. O Arqueólogo Português, Série IV – Volume 22. Lisboa: Museu Nacional de Arqueologia, 2004.
- BELL, Ian M., CLARK, Robin J. H., GIBBS, Peter J. *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- ~ 1850 AD)*. Londres: Elsevier Science; Spectrochimica Acta Part A 53, pp. 2159-2179, maio 1997.
- BENEDETTO, G. E. de [et al]. *An integrated spectroscopic approach to investigate pigments and engobes on pre-Roman pottery*. Journal of Raman Spectroscopy, DOI 10.1002/jrs.2845, 2010.
- BOUCHARD, M., D. C., SMITH. *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*. França: Elsevier Science; Spectrochimica Acta Part A 59, pp. 2247-2266, 2003.
- BOUCHARD, M., D. C., SMITH. *Database of 74 Raman spectra of standard minerals of relevance to metal corrosion, stained glass or prehistoric rock art in Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* (EDWARDS, H G M; CHALMERS, J M) (Eds.). França: Royal Society of Chemistry, 2005.
- BRILL, Robert H. *Chemical analyses of early glasses*. Volumes I e II. Nova York: The Corning Museum of Glass, 1999.
- CABRAL, João M. Peixoto. *Vidros coloridos do II milénio a.C.: Alguns aspectos da química praticada nesse tempo*. Revista Química. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, n.º 97, 2005, pp. 39-51 [http://www.spq.ubiktek.pt/revistas/Boletim/BSPQ_N97/BSPQ_N97.pdf].
- CESARATTO, A. [et al]. *Characterization of archeological glasses by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, DOI 10.1002/jrs.2613, 2010.
- CURRIE, L. *Limits of qualitative detection and quantitative determination*. Analytical Chemistry 40 (3), pp. 586-593, 1968.
- CRUZ, António João. *Os pigmentos naturais utilizados em pintura*, in Alexandra Soveral Dias, António Estêvão Candeias (org.), *Pigmentos e Corantes Naturais. Entre as artes e as ciências*, Évora, Universidade de Évora, pp. 5-23, 2007.
- DUBIN, Lois Sherr. *The history of beads: from 100,000 B.C. to the present*. Edição revisada e expandida. Nova York: ABRAMS, 2009.
- FLOS, Núria. *Conservación y restauración del vidrio*. Catálogo da exposição “La fragilidad en el tiempo. El vidrio en la antigüedad”. Barcelona: Museu d'Arqueologia de Catalunya, 2004.

GEDZEVIČIŪTĖ, V. [et al]. *Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microspectroscopy*. *Archaeol Anthropol Sci* 1:15–29, 2009.

MEHAFFEY, Louise. *Glass beads: tips, tools, and techniques for learning the craft*. Mechanicsburg (PA-USA): Stackpole Books, 2008 (A brief history of beads).

MÜLLER W.; TORGE, M.; ADAM, K. *Primary stabilization factor of the corrosion of historical glass: the gel layer*, *Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology*, 68, 9, pp. 285–292, 1995.

MURAD, E. *Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy*, *American Mineralogist*, 82, pp. 203-206, 1997.

MURALHA, V. S. F.; REHREN, T.; CLARK, R. J. H. *Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis*. *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.2961, 2001.

NAVARRO, José María Fernández. *El Vidrio: Constitución, Fabricación, Propiedades*. 3ª Edición. Madrid: Editora CSIC – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.

NEWTON, R.; DAVISON, S. *Conservation of Glass*, Londres: Butterworths, 1989. ISBN: 0750643412.

PALOMAR, Maria Esperanza O. *Significado y funcionalidad del vidrio antiguo*. I Jornadas Hispàniques d'Història del Vidre (Actes) – Monografies 1. Barcelona: Museu d'Arqueologia de Catalunya, p. 31, 2001.

PALOMAR, T.; PEÑA-POZA, J.; CONDE, F. J. *Cuentas de vidrio prerromanas y arqueometría: una valoración de los trabajos realizados en la península ibérica*. ISSN: 0514-7336, 2009.

ROBERTSHAW, Peter [et al]. *Southern African glass beads: chemistry, glass sources and patterns of trade*. *Journal of Archaeological Science* 37 pp. 1898-1912, 2010.

ROSSELL, Teresa C. *El vidrio antiguo. Técnicas de fabricación y decoración*. Catálogo da exposição “La fragilidad en el tiempo. El vidrio en la antigüedad”. Barcelona: Museu d'Arqueologia de Catalunya, 2004.

SLEEN, W.G.N. van der. *A handbook on beads*. Publication on the “Journées internationales du Verre”. Liège: Musée du Verre, 1967.

SHORTLAND, A. J. *The use and origin of antimonate colorants in early egyptian glass*. *Oxford: Archaeometry* 44, 4, pp. 517–530, 2002.

UBOLDI, M.; VERITÀ, M. *Scientific analyses of glasses from Late Antique and Early Medieval archeological sites in Northern Italy*, *Journal of Glass Studies* 45, pp. 115-137, 2003.

VILARIGUES, Márcia G. *Estudo do Efeito da Adição de Iões Metálicos na Corrosão de Vidros Potássicos* (dissertação de doutoramento); Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Departamento de Conservação e Restauro, 2008.

[1] <http://www.jf-cacilhas.pt/index.php/projectos-e-opcoes/quinta-do-almazar> (figura mapa quinta em cacilhas)

[2] <http://rruff.info/R050385> (base de dados RRUFF)

6. Anexos

6.1. Políticas de conservação e conservação preventiva

[...nos museus, o exercício regular das acções que ajudam a evitar a degradação dos bens culturais é variável, consoante o grau dos conhecimentos técnicos em presença, mais do que em consequência das condições e dos meios disponíveis.] IPM

A política de conservação nos museus portugueses tem vindo a transformar-se profundamente nos últimos anos. Surgindo inicialmente como uma actividade mais ligada à conservação curativa afirma-se, cada vez mais, como uma prática de prevenção e de controlo das principais causas de deterioração.

Segundo definição feita pelo IPM [1], a conservação preventiva, em traços gerais, é um conjunto de acções que, agindo directa ou indirectamente sobre os bens culturais, visa prevenir ou retardar o inevitável processo de degradação e de envelhecimento desses mesmos bens. Estas acções centram-se sobretudo na premissa de que a conservação preventiva deve ser uma das prioridades das actividades de um museu. A prática continuada e correcta de um plano de conservação preventiva assegura a estabilidade dos acervos tornando assim possível o seu estudo, divulgação e exposição (CAMACHO, 2007).

Está provado que as boas práticas de conservação preventiva conduzem a uma maior longevidade das colecções e a uma melhor gestão de recursos, reduzindo a necessidade de intervenções curativas onerosas e evitando perdas patrimoniais. A Lei-Quadro dos Museus Portugueses (Lei n.º 47/2004, de 19 de Agosto) estabelece a conservação como uma função museológica obrigatória e define, nos artigos 27.º a 31.º, as principais regras que os museus devem seguir para garantir as adequadas condições de conservação aos bens culturais neles incorporados (CAMACHO, 2007).

Para dar início a uma boa estratégia e planeamento de acções, é preciso que se faça uma avaliação de riscos, onde esta é possível fazer-se mediante o conhecimento detalhado de cada situação a que as colecções e reserva se encontram. A posse de dados concretos permite elaborar uma estratégia de conservação preventiva de forma a minimizar os factores de degradação e a eliminar ou a bloquear alguns desses riscos. É importante ressaltar que estas acções e investigações não devem ser estanques, sendo necessária a revisão e manutenção constantes deste plano, conforme alterações e mudanças que surjam ao longo dos anos, como reformas no edifício, alteração de quadro de funcionários, aquisição de novas peças e mobílias do acervo, renovação de vitrinas e outros factores. Porém, é claro que para isto, é preciso haver verba disponível, e a realidade infelizmente é que estes investimentos são mínimos.

RESERVAS

Entende-se geralmente por reserva o local, visitável ou não, onde se conservam os bens culturais incorporados no acervo quando, por vários motivos, não se encontram expostos, podendo e devendo funcionar de forma complementar, como colecções de estudo, disponíveis para, em qualquer altura, poderem figurar numa exposição (CAMACHO, 2007). No caso da reserva do Museu de Arqueologia de Almada, esta é visitável e as peças tem por função servir de material de estudo para pesquisadores e historiadores, além de representarem um vasto conjunto de objectos encontrados na Quinta do Almaraz, e que reflectem a história presente daquele local e as civilizações que ali passaram.

Numa situação idealizada, a todo objecto exposto num espaço museológico ou constituindo parte das suas reservas, deveria ser possível fazer corresponder um vastíssimo conjunto de características, dentre elas: parâmetros externos, características físicas, integridade do volume, estado das superfícies, dados relativos ao fabrico e percurso histórico (ROCHA-TRINDADE, 1993).

Para que uma boa instalação e reserva se mantenham por muito tempo dentro de um museu, é preciso que este elabore um plano de estratégias de manutenção adequadas às estruturas do edifício e espaço em que as colecções se encontram. Para tanto, é preciso que haja o seguimento de regras por parte da equipa que ali trabalha e que se faça a organização e inventariação completa dos objectos. Estas acções levam a uma diminuição de custos e despesas neste sector, além de um mínimo investimento na intervenção da colecção, no caso de estragos de peças ou reformas no edifício para sua adequação (KENNE, 2002).

AGENTES DE DETERIORAÇÃO E SEUS FACTORES DE RISCO

Por agente de deterioração entende-se qualquer factor que provoque alterações indesejáveis no estado de conservação de objectos podendo actuar independentemente ou em conjunto. Actualmente reconhecem-se dez agentes de deterioração, sendo eles: forças físicas directas, acções criminosas, fogo, água, pragas (factores biológicos), contaminantes (poluentes), luz e outras radiações, temperatura incorrecta, humidade relativa incorrecta, além de problemas institucionais (WALLER, 1994; 1995).

Deve ser considerada a frequência com que ocorrem os factores de risco nas diversas situações. Por exemplo, o manuseamento pode ser ocasional, mas a forma inadequada de colocação em reserva ou a sujeição a valores incorrectos ou flutuantes de humidade relativa e temperatura pode ser permanente (CAMACHO, 2007). Adiante será discutido como estas práticas acontecem no Museu de Arqueologia de Almada (MAA), e se são factores de risco ou não. Devem ser considerados os efeitos que os factores de risco podem causar nos bens

culturais, o que depende também da sua materialidade. A queda de um objecto em vidro tem implicações mais graves que a queda de um têxtil.

ESTADO DE CONSERVAÇÃO

Também o estado de conservação é outro dado a ter em conta, como por exemplo: peças que estão quebradas e mal acomodadas em lugares não apropriados podem ficar num estado pior e que por vezes é irreparável. Na reserva do MAA existem centenas de peças e cacos peças que estão aguardando por seu restauro, onde algumas estão acomodadas em caixas de papel cartão, podendo esta acção levar a novos estragos, fora o facto deste material orgânico não ser apropriado, devido emissão de substâncias que podem vir a deteriorar e causar manchas nas peças, além da fragilidade do suporte.

Segundo premissas da UNESCO, os vidros são geralmente resistentes a mudanças atmosféricas normais. Variações rápidas de temperatura e humidade relativa devem ser evitados, pois os vidros podem ser danificados em condições de humidade elevada ou muito baixa. Recomenda-se segundo este documento, um máximo de 60% e mínimo de 45% de Humidade Relativa. Porém, é de entendimento actual que estes valores já foram alterados e que recomenda-se idealmente taxas de 30% a 40%. De uma maneira geral, a temperatura das reservas deve se manter entre 18°C e 22°C, dependendo de cada sala e material ali colocado.

Abaixo está uma tabela desenvolvida para melhor perceber quais são os agentes de deterioração e riscos a que a colecção de vidros arqueológicos sofre dentro da reserva do MAA:

Tabela 6.1.1 – Agentes de deterioração encontrados no Museu de Arqueologia de Almada, segundo classificação do CCI.

| Factores de Riscos encontrados na Reserva | | Riscos Específicos | Tipo | Material |
|---|-------------------|-------------------------------------|------|--|
| Agentes de Deterioração Verificados | Forças Físicas | Queda de prateleiras e de objectos | 2 | Peças em vidro de diferentes composições químicas, períodos e características, além de dimensões (tamanhos e formas) |
| | | Manuseamento Incorrecto | 2 | |
| | | Falta de espaço | 3 | |
| | Acções Criminosas | Roubo | 1 | |
| | Ataque Biológico | Microorganismos | 2 | |
| | Contaminantes | Pó e Sujidade | 2 | |
| | | Deterioração de identificação peças | 3 | |
| | Negligência | Armazenamento Incorrecto | 3 | |
| | | Registo Incorrecto | 2 | |
| | | Abandono da colecção | 1 | |

6.2. Plano de Conservação de Vidro Arqueológico

Para que se possa propor um plano de conservação de algum material, colecção ou reserva, é preciso antes de mais nada conhecer este material ou materiais, além de conhecer a Instituição que o abriga (recursos e infra-estrutura, além da limitação destes), e quais meios existem disponíveis para a conservação dos objectos.

Os materiais recolhidos na Quinta do Almaraz passam pelo seguinte processamento das fases preliminares de investigação:

- primeiro a lavagem (feita com água destilada),
- depois a marcação (feita com tinta da china),
- as remontagens,
- a seguir a etapa de conservação e da colagem das peças (consolidação feita com PVA),
- e por último o restauro quando necessário (Anais de Almada, 2001).

6.2.1. Acetato de polivinilo (PVA)

O autor Stephen P. Koob explica que existem dois tipos utilizados de adesivos deste material para consolidar peças de vidro: na forma de resinas, ou então de emulsões, ambas solúveis em água e disponíveis comercialmente por mais de 50 anos no mercado (KOOB, 2006). O tipo adoptado pela equipa de conservação e restauro do Museu de Arqueologia de Almada foi o PVA em resina, diluído em acetona ou em etanol.

Os PVAs à base de resina secam de maneira a permanecem incolores, uma vez que não precisam de emulsão. Eles costumam deixar bolhas de ar na junção, que são presas pela evaporação do solvente, quando o adesivo endurece. Estes PVAs são um pouco mais difíceis de remover, mas eles geralmente se dissolvem totalmente em acetona ou a uma mistura de acetona de 90% e 10% de etanol. Uma pequena quantidade de água (menos de 5%) também pode ser adicionada. O PVA é sensível à água, e isso ajuda na sua dissolução. Se o vidro é ensacado, na forma acima referido na discussão da remoção de goma, o adesivo deve dissolver, e o objecto deve receber um último enxágue com acetona (KOOB, 2006).

6.2.2. Processo de consolidação

O processo de consolidação envolve a introdução de um adesivo diluído num substrato poroso ou num substrato permeável de maneira a reforçar este substrato. Este processo não é usualmente necessário – e não é recomendado – para os vidros. Somente nos vidros arqueológicos muito frágeis, quebradiços, ou com o levantamento de camadas por desgaste a consolidação pode ser necessária, desde que o vidro não seja poroso e que a aplicação do adesivo diluído seja simplesmente para cobrir o vidro (KOOB, 2006).

A única circunstância onde a consolidação poderá ser necessária, é numa situação de desagregação de camadas nos vidros arqueológicos. O adesivo comumente utilizado é o designado Paraloyd B-72, numa solução diluída na proporção de 10%-15% em acetona ou na razão de 90:10 de acetona em álcool. Se a percentagem da solução é muito baixa, o reforço será parcial, mas se a percentagem é muito alta, a sua penetração será inibida. O consolidante deve ser introduzido cuidadosamente com a ajuda de um pincel ou de uma pipeta. O uso de spray ou a imersão não são recomendados, uma vez que estas técnicas podem causar a desagregação da peça. Muitas vezes é suficiente introduzir uma pequena quantidade de consolidante ao longo das bordas das camadas desagregadas a fim de permitir que ele seja atraído pela acção benigna do capilar. Desta maneira, o consolidante encontra o seu caminho gentilmente através das camadas permeáveis, reforçando e reconstruindo aquelas camadas quando seca (KOOB, 2006).

A consolidação completa ou extensiva também não é recomendada porque interdita e cobre o vidro com uma resina, mantendo a humidade sob o vidro. Isto pode levar a outros problemas de estabilização. Conforme percebido antes, as vantagens em se usar o *Paraloyd B-72* inclui estabilidade, fácil aplicação, e reversibilidade. A limpeza do excesso deste produto é concluída com acetona em um pincel macio. A reversibilidade não é sempre prática, uma vez que provavelmente causaria a desagregação da peça consolidada. Mesmo assim, o B-72 é uma escolha muito mais lógica do que uma resina menos estável que pode descolorir com o tempo. B-72 também é consideravelmente mais permeável do que resinas epóxicas de vapor de água, e por isso é menos provável a prender a humidade contra o vidro (KOOB, 2006).

A consolidação também é necessária quando os fragmentos arqueológicos estão soltos ou levantados por desagregação ao longo de suas arestas e precisam ser unidos. Uma solução diluída (10%-15%) semelhante pode ser usada, e deve se deixar secar bem antes de unir os fragmentos. Nesta situação, a consolidação nem sempre é eficaz porque o adesivo de *Paraloyd B-72* pode amenizar o desgaste consolidado (KOOB, 2006).

6.2.3. Processo de limpeza por lavagem das peças em vidro

Esta prática deve ser feita em peças de vidro que estejam estáveis. Também aplica-se a peças de vidros que além de estáveis, tenha sido diagnosticado o problema de aparecimento danos por microrganismos como fungos ou bactérias (biodeterioração). A seguir, é determinado como deve ser realizada a lavagem e limpeza das peças nestas condições específicas:

- Antes de manusear um objecto, este deve ser observado atentamente de modo a identificar os seus pontos frágeis e os seus pontos seguros. Não se deve pegar nos objectos por zonas vulneráveis ou salientes (como asas, pegadas, cabos, bordos) nem por outros pontos frágeis como, por exemplo, áreas que foram submetidas a restauro.

- Evitar utilizar luvas de algodão no manuseamento de objectos muito pequenos ou com superfícies muito lisas (como vidros) porque o risco de se deixar escorregar e cair o objecto é muito elevado.

- Os vidros e os acrílicos devem ser limpos com água morna, dentro de vasilhas em polietileno para evitar que as peças se rachem ou estraguem caso haja uma queda, somente com água e detergente neutro. Após enxagúe com água corrente e remoção completa do produto, o objecto deve levar um último banho de água destilada ou desionizada para remoção de partículas e sujidades que podem acarretar em manchas brancas ou deposição de material susceptível ao desenvolvimento de microrganismos. Os objectos devem ser secos com papel absorvente *acid free* e só podem ser recolocados em armários e prateleiras quando as superfícies estiverem completamente secas (NEWTON & DAVISON, 1989).

6.2.4. Medidas e sugestões para o Museu de Arqueologia de Almada

A seguir propõem-se algumas medidas simples que ajudariam na melhor conservação das contas de vidro estudadas, sendo todas estas medidas apenas paliativas, uma vez que são soluções mais económicas e que funcionariam apenas a curto prazo.

1. No que concerne às condições de armazenamento desta colecção de contas na reserva do Museu, estes objectos que actualmente estão guardados em caixinhas acrílicas poderiam, por se tratar de material delicado e com um estado de degradação avançado, terem um acolchoado de espuma (por exemplo de polietileno) que protegesse as contas de baterem nas laterais das caixas e assim, se danificarem menos com o manuseio ou com o transporte delas. Este material possui um baixo custo, e ajuda de imediato maiores estragos em situações que são corriqueiras na reserva.
2. Os objectos devem ser registados à chegada, ou seja, tão logo são recolhidos dos arquiossítios, catalogados e armazenados no Museu, de acordo com um sistema, em unidades de acondicionamento fabricadas com materiais que atendam a padrões mínimos de conservação. Actualmente, as caixas de armazenamento das contas são marcadas com caneta de acetato, e que saem facilmente com álcool ou acetona, não sendo o meio mais apropriado, pois uma vez que estes registos desapareçam, pode haver dificuldade na identificação das contas futuramente.
3. As fichas de inventário das contas não apontam detalhadamente as intervenções e processos que envolvam a conservação e restauro deste material. Muitas das fichas aliás, apresentam pouca informação descritiva no que concerne às características físicas destes materiais (dimensão das contas, peso, ...). Esta etapa é importante para se determinar as regras de manuseio e indicar para quem tem contacto com estes

objectos (de dentro da equipa do Museu ou pessoas de fora), as melhores acções que prejudiquem menos os objectos.

OUTROS CUIDADOS

Abaixo estão perguntas que ficaram por fazer e que são importantes para deixar mais completo este plano de conservação das peças de vidros arqueológicas e formular novas estratégias de preservação.

1 – O MAA possui aparelhos de medição de temperatura e humidade relativa? Existe algum para a colecção de vidros em reserva?

2 – O MAA possui um plano de emergência? É feita a actualização periódica e simulações? A partir destas simulações são feitas adaptações e alterações destes planos de forma a adequar estratégias eficazes?

3 – Já existe alguma peça da colecção em reserva que apresenta biodeterioração? Existe alguma sala ou espaço de quarentena para peças com este diagnóstico?

4 – Já houve roubos? Como é a segurança da reserva?

5 – As mobílias existentes para albergar estas colecções de vidro foram desenvolvidas especificamente para este tipo de material e espaço?

6.3. Lista de Objectos Analisados por Robert Brill e Usados em Comparação do Estudo

A seguir apresenta-se uma lista descritiva dos objectos de vidro antigos ou pertencentes ao período da Idade do Ferro analisados por Robert Brill (BRILL, 1999) e usados para comparação no estudo da caracterização química das contas de vidro da Quinta do Almaraz.

3968 – LISHT; late NEW Kingdom – Third Intermediate Period, ca. 1200-900 B.C. – Waste glass. Purple material, frothy, sintered, covered with glaze of dark amber glass, bits of other materials fused to underside, partially devitrified, lightly w. MMA L22. Sample consists of amber glass.

721a – MESOPOTAMIAN and NEAR EASTERN – TELL AL-RIMAH; ca. 1450-1200 B.C. – Fragment of flat, somewhat friable tile; ca. 1400-1200 B.C. Exterior is whitish, homogeneous zone 4-6 mm thick; interior is light blue opaque glass. Outermost surface has a thin dark gray crust. Sample is of blue glass.

5429 – MESOPOTAMIAN and NEAR EASTERN – HASANLU; ca. 1100-800 B.C. – Large eye bead; ca. 1100-800 B.C. Black, with (now) white eye. Diameter ~1.5 cm, large ~1.0 cm. Sample consist of black glass.

5431 – MESOPOTAMIAN and NEAR EASTERN – HASANLU; ca. 1100-800 B.C. – Very large biconical bead. Black with (now) white feathered decoration, half cone length ~1.8 cm, max. diameter ~1.3 cm, perf. – 7 mm; heavily width. Sample consist of black glass.

5433 – MESOPOTAMIAN and NEAR EASTERN – HASANLU; ca. 1100-800 B.C. – Scalloped, “half-melon” bead. Black with white opaque threading; heavily width. Apparent diam. 1.2 cm. Sample consist of black glass.

5434 – MESOPOTAMIAN and NEAR EASTERN – HASANLU; ca. 1100-800 B.C. – Scalloped, “half-melon” bead. Black with white opaque threading; heavily width. Apparent diam. 1.2 cm. Sample consist of black glass.

3462 – MYCENAEAN and IRON AGE – CHOTIN; 8th-5th c. B.C. – Medium eye bead, 4 eyes (now lost). Black frit-like base glass, now heavily w. to brown opaque color. Apparent original diameter ~9 mm, thickness ~6 mm, perforation ~4 mm.

3463 – MYCENAEAN and IRON AGE – CHOTIN; 8th-5th c. B.C. – Large extended biconical bead with feathered decoration and wide perforation. Black frit-like glass with heavy brown width crust; decoration lost, but weathered grooves remain. Original large ~3.7 cm, max. diam. ~1.0 cm, uneven perf. ~3.5 mm.

3467 – MYCENAEAN and IRON AGE – CHOTIN; 8th-5th c. B.C. – Small donut beads. Black frit-like glass with heavy brown width crust. Sample consists of two of a group of three. (Contains some width products). Diameter ~5 mm, thickness ~2 mm, perforation ~3 mm.

6.4. Lista da composição química dos padrões utilizados em μ -EDXRF

| COMPOSIÇÃO RECOMENDADA DOS PADRÕES CMOG B, C e D (BRILL, 1999). | | | |
|---|---------------------|--------------------|---------------------|
| Óxidos | GLASS B (Sódico) | GLASS C (Plúmbico) | GLASS D (Potássico) |
| | Percentagem Mássica | | |
| Na₂O | 17,00 | 1,07 | 1,20 |
| CaO | 8,56 | 5,07 | 14,80 |
| K₂O | 1,00 | 2,84 | 11,30 |
| MgO | 1,03 | 2,76 | 3,94 |
| Al₂O₃ | 4,36 | 0,87 | 5,30 |
| Fe₂O₃ | 0,34 | 0,34 | 0,52 |
| TiO₂ | 0,09 | 0,79 | 0,38 |
| Sb₂O₅ | 0,46 | 0,03 | 0,97 |
| MnO | 0,25 | - | 0,55 |
| CuO | 2,66 | 1,13 | 0,38 |
| CoO | 0,05 | 0,18 | 0,02 |
| SnO₂ | 0,04 | 0,19 | 0,10 |
| PbO | 0,61 | 36,70 | 0,48 |
| NiO | - | 0,10 | - |
| ZnO | 0,04 | 0,05 | 0,10 |
| BaO | 0,10 | 11,40 | 0,51 |
| SrO | 0,02 | 0,29 | 0,06 |
| P₂O₅ | 0,82 | 0,14 | 3,93 |
| SiO₂* | 62,00 | 34,30 | 53,90 |

* Os valores de sílica apresentados correspondem ao valor teórico.

6.5. Referências Bibliográficas dos Anexos

CAMACHO, Clara F. (coord.). TEMAS DE MUSEOLOGIA. *Plano de Conservação Preventiva: Bases orientadoras, normas e procedimentos*. IMC – Instituto dos Museus e da Conservação, 2007.

KEENE, Suzanne. *Managing Conservation in Museums*; Second edition. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.

KOOB, Stephen P. *Conservation and care of glass objects*. Londres: Archetype Publications, 2006.

NEWTON, Roy; DAVISON, Sandra. *Conservation of Glass*. Oxford: Butterworth Heinemann, 1989.

ROCHA-TRINDADE, Maria Beatriz (coord.). *Iniciação à Museologia*. Lisboa: Universidade Alberta, 1993.

WALLER, Robert. *Conservation risk assessment: a strategy for managing resources for preventive conservation*. Preprints of the Ottawa Congress, International Institute for Conservation, Londres, 1994.

WALLER, Robert. *Risk management applied to preventive conservation. Storage of Natural History Collections, Volume 1: Preventive conservation approach*. Society for the Preservation of Natural History, 1995.

[1] <http://www.ipmuseus.pt>